ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 AOUT 1924.

PRÉSIDENCE DE M. GUILLAUME BIGOURDAN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉTÉORITES. — *Sur un nouveau type de fer météorique trouvé dans le désert de l'Adrar en Mauritanie.* Note [1] de M. **A. Lacroix.**

M. l'administrateur Ripert, alors qu'il commandait le peloton de méharistes de Mauritanie, a fait, dans le désert de l'Adrar, une importante observation qui m'a été transmise par M. Henry Hubert, en même temps que l'échantillon dont la description fait l'objet de cette Note. Il s'agit d'un fer d'origine extra-terrestre.

Cet échantillon a été recueilli à environ 45^{km} au sud-ouest de Chinguetti, et à l'ouest d'Aouinet N' Cher. Il gisait, isolé, sur une énorme masse métallique mesurant une *centaine* de mètres de côté et une *quarantaine* de mètres de hauteur; elle se dresse au milieu de dunes couvertes d'une plante désertique, le sba. Elle a la forme d'un parallélépipède, compact, sans fissures. La surface visible est verticale, dominant, à la manière d'une falaise, le sable qui, poussé par le vent, l'a creusée à sa base, de telle sorte que son sommet surplombe; la portion usée par l'érosion éolienne est polie comme un miroir. Le sable s'est accumulé contre la face opposée et la cache entièrement, ce qui n'a pas permis d'évaluer la troisième dimension. Le sommet de la masse est hérissé de petites aiguilles que les Maures ont essayé d'enlever, mais la malléabilité du métal ne leur a permis que de les courber.

Quelques blocs de moindre importance sont distribués dans le voisinage.

L'échantillon étudié pesait environ $4^{kg},5$; sa forme est celle d'un parallélépipède aplati dont la grande face, que j'ai fait polir, mesure $16^{cm} \times 9^{cm},5$. Sa

(1) Séance du 28 juillet 1924.

périphérie est noire, inégale, creusée de cavités irrégulières, résultant probablement de la corrosion de cupules originelles. Elle paraît constituée par une matière homogène, mais celle-ci apparaît extrêmement hétérogène sur la surface polie. Sa structure, en effet, est bréchiforme; une masse prédominante de fer métallique est criblée de petites taches pierreuses, irrégulières comme forme et comme dimensions; il existe, en outre, quelques gros fragments de cristaux de pyroxène rhombique jaune, atteignant $4^{cm} \times 2^{cm},5$, ainsi que des enclaves pierreuses dont l'une, mesurant $4^{cm} \times 3^{cm},5$, possède aussi une structure bréchiforme. La matière pierreuse y domine sur le fer; celui-ci existe à l'état de grenaille discontinue et sous forme de veinules anastomosées réunissant une bordure continue du même métal qui entoure de gros fragments silicatés tranchant sur le grain fin du reste de la roche. Ce réseau de veinules s'arrête net sur les bords de l'enclave, indiquant que celle-ci avait sa constitution actuelle avant d'être englobée dans la masse principale.

Un examen à la loupe fait voir que dans les portions silicatées, le fer métallique est accompagné de pyrrhotite, et ce minéral se concentre entre les silicates et le fer; il existe enfin une petite quantité de schreibersite.

Dans la masse principale, çà et là, la proportion du fer augmente et il en résulte des aires elliptiques rappelant ce qui a été appelé « chondres de fer » dans la mésosidérite de Vaca Muerta (Sierra de Choco); elles mesurent jusqu'à $3^{cm} \times 2^{cm}$ de diamètre. Vues de loin, elles paraissent représenter la section de nodules tout à fait distincts, mais un examen plus approfondi montre qu'elles ne sont qu'une concentration locale du fer. Elles sont d'ailleurs hétérogènes, elles renferment de petites inclusions de pyrrhotite dans leur partie centrale et surtout de silicates sur leurs bords.

L'étude métallographique de toutes les modalités de ce fer montre qu'il est lui-même hétérogène, constitué par deux alliages nickelifères. Sur une surface polie un peu brutalement, mieux peut-être que sur une surface attaquée par une solution d'acide chlorhydrique étendu ou de bichlorure de mercure, on voit une partie principale moins dure, plus facilement attaquable, qui forme une large gaine continue aux silicates; c'est la forme de kamacite, appelée *Wickelkamazite* par Brezina. Au milieu de cette bordure homogène apparaît, en relief, sous forme d'arabesques sinueuses, à contours curvilignes, un second alliage, plus dur, moins facilement attaquable; il jaunit par exposition à l'air et paraît constitué par la taenite; sous l'action d'un traitement prolongé par les réactifs, il se creuse dans sa partie centrale de cavités un peu dendriformes sans cependant qu'apparaisse de structure géométrique.

La grande difficulté du sciage de ce bloc de fer, et *a fortiori* celle de la confection de lames très minces, ne m'ont pas permis d'obtenir de sections convenables pour l'étude microscopique de la portion silicatée en place dans le métal; il a donc fallu se contenter d'isoler celle-ci chimiquement. Le fer nickelé a été éliminé par l'action d'une solution de chlorure de cuivre et de potassium; le résidu est formé essentiellement par un pyroxène rhombique, associé à de la pyrrhotite, à un peu de schreibersite et fort peu d'olivine. Ce pyroxène se présente uniquement en fragments brisés, quelquefois agglomérés en petits morceaux de 1^{mm} à 2^{mm} de diamètre qui, eux, ont pu être taillés en lames minces : ils se composent de plages de dimensions très inégales, riches en inclusions ferrugineuses. Le pyroxène est de l'hypersthène, ainsi que le montrent le signe optique négatif et l'écartement des axes qui est relativement faible. La structure est nettement cataclastique.

Trois attaques ont été faites sur des morceaux pesant de 7^{g} à 10^{g}; le résidu silicaté a varié entre 12, 20 et 28 pour 100. On a vu plus haut que certaines portions sont presque dépourvues de silicates. Dans l'impossibilité d'obtenir une prise d'essai représentant la composition moyenne de la météorite, je me suis contenté de faire analyser par M. Raoult la partie métallique d'une part, la portion silicatée d'une autre.

Voici les résultats de l'analyse de la portion métallique avec leur interprétation :

		Partie métallique.		Fer nickelé (Fe : Ni = 20).
Fe	73,35	84,29	89,03 Fer nickelé	94,71
Ni	3,57	4,45		4,97
Co	0,19	0,25		0,28
Mn	0,03	0,04		0,04
Cu	tr.	tr.		tr.
Fe	»	6,61	10,38 Pyrrhotite	»
S	3,03	3,77		»
Fe	»	0,51	0,59 Schreibersite	»
P	0,08	0,08		»
Insol	19,92	tr.		»
	100,15	100,00		100,00

Dans l'estimation de la composition minéralogique, la schreibersite a été calculée sous forme de Fe^3P, sa teneur en nickel n'ayant pu être déterminée directement; la valeur donnée ci-dessus n'est donc qu'approximative.

La partie silicatée a été débarrassée par l'aimant de ses inclusions de schreibersite, par l'acide chlorhydrique de celles de pyrrhotite.

Sa composition et l'interprétation de celle-ci sont données ci-dessous :

SiO^2..........	53,96	Si^3O^8K.......	0,6	8,7 (feldspaths)
Al^2O^3.........	2,56	Si^3O^8Na......	3,1	
FeO..........	16,58	Si^2O^6Ca......	5,0	
MnO..........	0,51	SiO^3Ca.......	1,6	86,8 (hypersthène)
MgO..........	23,97	SiO^3Mg......	55,9	
CaO..........	1,84	SiO^3Fe.......	29,3	
Na^2O.........	0,43	SiO^4Mg^2......	2,9	4,5 (péridot)
K^2O..........	0,15	SiO^4Fe^2......	1,6	
	100,00			

Le rapport MgO : FeO = 2,5; pour l'interprétation de la composition minéralogique, j'ai fait l'hypothèse que ce rapport est le même dans l'hypersthène et l'olivine, ce qui n'est certainement pas rigoureusement exact, mais comme la teneur en olivine est faible, l'erreur sur la composition du minéral principal, l'hypersthène, n'est pas grande ; c'est un hypersthène renfermant environ 18 pour 100 de fer ferreux.

Une seconde analyse faite sur un autre fragment de la météorite a donné une teneur plus grande en péridot, ce qui indique que les divers silicates sont irrégulièrement répartis et explique que dans les minuscules fragments taillés en lames minces, je n'ai pu distinguer le feldspath que met en évidence le calcul, mais les surfaces observées sont tellement petites qu'il n'y a pas lieu de tirer de conclusions de ce désaccord avec l'analyse.

Quoi qu'il en soit, les résultats qui viennent d'être exposés montrent que si l'on admet une teneur moyenne en silicates de 20 pour 100 pour l'ensemble de la météorite, ce qui correspond à peu près à la densité de 5,28 mesurée sur un fragment d'une dizaine de grammes, on doit admettre que la météorite de Chinguetti constitue un type de sidérite différant de tous ceux qui sont actuellement connus. Il est intermédiaire entre celles des sidérites qui contiennent seulement 4 à 5 pour 100 de silicates et les lithosidérites qui en renferment généralement 50 pour 100. Il diffère en outre des sidérites silicatées connues en ce que, dans les unes, l'olivine qui accompagne le pyroxène rhombique est abondante et, en ce que leur fer possède une structure octaédrique nette [Netschaevo et Copiapo (et non Sierra de Deesa)], alors que l'autre [Tucson (Muchachos)] renferme uniquement de la forstérite, son fer étant dépourvu de structure cristalline distincte.

Si l'on considère les lithosidérites, la comparaison s'impose avec certaines mésosidérites, telle que celles de Vacca Muerta et de Mincey, dans lesquelles

l'olivine est aussi très irrégulièrement distribuée, mais dans lesquelles par contre la quantité de plagioclase est beaucoup plus considérable.

La question de la composition et de la structure ne sont pas les seules particularités qui attirent l'attention sur le fer de Chinguetti; si en effet les dimensions données par M. Ripert sont exactes, et il n'y a pas de raison d'en douter, ce bloc métallique constitue de beaucoup la plus énorme des météorites connues, puisqu'en admettant que la troisième dimension, qui n'a pu être mesurée, soit égale à la plus petite des deux autres, il n'aurait pas moins de 160000^{m^3}.

NAVIGATION. — *Manœuvre de sécurité, inédite, pour mettre fin aux abordages, en temps de brume, entre des bâtiments à vapeur naviguant isolément.* Note [1] de M. **F.-E. Fournier.**

Actuellement, le signal de reconnaissance international des temps de brume, entre des navires à vapeur naviguant isolément, se réduit à un appel de leurs sifflets à vapeur habituels, d'une durée de 4 secondes, se répétant toutes les 2 minutes environ. Il y aurait lieu de répéter le signal toutes les 30 secondes, par exemple. Il présenterait, alors, l'avantage de pouvoir s'échanger entre deux navires, dans le *délai minimum* et de retarder ainsi, le *moins possible*, la manœuvre de sécurité dont cette Note a pour objet d'exposer les règles précises et générales.

1. Quand un navire à vapeur A, gouvernant à un *cap vrai* quelconque, entend le signal de reconnaissance d'un autre bâtiment à vapeur B, s'étant donc approché de lui, dans la brune, en y suivant une route convergeant vers la sienne, il *doit informer aussitôt* ce nouveau venu de la manœuvre que celui-ci doit exécuter, *seul*, de manière à lui livrer passage vers sa destination, sans le déranger de sa route, ni l'exposer à un abordage.

2. Selon que le cap de A, vers sa destination, est compris dans le secteur, de 180°, de toutes les routes possibles de ce navire, rayonnant, *au-dessus* ou *au-dessous* de la direction initiale dans laquelle il a entendu le signal de reconnaissance de B, il en informe ce bâtiment par *un son continu* d'une durée de 10 secondes (——), ou par *des coups précipités* (- - - -) de son sifflet à vapeur, que B doit répéter, pour en confirmer la réception, en même temps qu'il exécute la manœuvre suivante.

[1] Séance du 28 juillet 1924.

3. *Manœuvres de* B. — Selon que le signal de A est (——), ou (- - - -), B doit effectuer, *vers la gauche*, ou *vers la droite* de son cap primitif, incliné de l'angle β sur la direction initiale où ce navire a entendu le signal de reconnaissance de A : si $\beta < 45°$, une inflexion brusque de sa route, de 90°, avec son rayon de giration *minimum* et sa vitesse effective, *ne devant pas dépasser sa limite de 5 mètres à la seconde*, dans la brume. Il suit alors, directement, le nouveau cap auquel l'a conduit cette évolution en prenant fin, brusquement aussi, jusqu'à ce qu'il entende les signaux de A sous l'angle β, *à partir de son arrière;* et il remonte, aussitôt après, à son cap primitif, en toute sécurité, par une dernière évolution de 90°.

4. *Cas particuliers :* 1° Si A entendait le signal de reconnaissance de B *directement, devant lui*, il en aviserait le bâtiment par le signal (- - — - -), d'un coup de son sifflet à vapeur, *long de 4 secondes*, intercalé entre *deux coups précipités*, de part et d'autre.

Si l'on avait, alors, $\beta \leqq 45°$; B exécuterait la manœuvre définie dans le paragraphe 3. Mais si l'on avait au contraire $\beta \geqq 45°$, ce bâtiment *devrait continuer sa route vers sa destination, sous inflexion nouvelle.*

2° Si, au moment où A entendait le signal de reconnaissance de B, *directement devant lui;* B entendait, en même temps, *directement devant lui*, le signal de reconnaissance de A : l'évolution de B de 90° devrait se faire *vers la gauche*, ou *vers la droite* de sa route primitive, selon que le signal de A serait (——), ou (- - - -).

5. Si ces règles générales étaient admises à la suite d'une entente internationale, elles auraient le précieux avantage d'empêcher les commandants de céder à leur premier mouvement instinctif, de redresser, avant tout, parallèlement, les routes de leurs bâtiments pour empêcher leurs convergences de les rapprocher dangereusement, davantage.

Or, cette manœuvre prime-sautière les conduit, malheureusement, ensuite, à reprendre d'autres routes, vers leurs destinations, non moins convergentes que les premières et, dans des conditions plus confuses et, par suite, plus redoutables pour la sécurité des navires, parce que les commandants y manœuvrent, en aveugles, dans l'impossibilité d'y coordonner leurs évolutions réciproques et sous la crainte obsédante qu'elles aboutissent à rendre inévitable l'abordage qu'elles avaient pour objets d'empêcher, trop hâtivement, au début de la rencontre.

Ainsi apparaissent : la cause prédominante des regrettables abordages dont tant de navires à vapeur ont été, jusqu'ici, victimes; et les moyens de les éviter désormais, par une manœuvre de sécurité qui est, simplement,

l'adaptation, pour plus de sûreté dans la brume, avec des rayons de giration constants, de l'inflexion ondulatoire, moins régulière, qu'effectue journellement, si la distance des deux navires la rend possible, en manœuvrant à vue, tout bâtiment à vapeur ayant à croiser la route d'un autre, pour la franchir, en toute sécurité, en passant, finalement, derrière ce navire, au lieu de risquer un abordage en la coupant devant lui, si celui-ci ne se dérangeait pas assez vite pour l'éviter.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de deux diméthylpentanones symétrique et dissymétrique.* Note [1] de MM. **A. Haller** et **R. Cornubert**.

Dans une Note antérieure [2], nous avons admis que parmi les polyméthylcyclopentanones-$\alpha\alpha'$ obtenues par l'alcoylation directe de l'α-méthylcyclopentanone, à l'aide de l'amidure de sodium, le dérivé diméthylé isolé possédait une structure symétrique $\alpha\alpha'$. Jugeant nécessaire d'étayer cette hypothèse par des preuves expérimentales, nous avons procédé à l'égard de ce dérivé comme nous l'avons fait avec son homologue la diméthylcyclohexanone d'alcoylation [3].

Nous avons par conséquent préparé : 1° une diméthylcyclopentanone par alcoylation du dérivé monométhylé-α et l'avons comparée avec celle de M. G. Blanc [4], dont la structure dissymétrique ne laisse pas de doute; 2° l'isomère symétrique qui, grâce à son mode même de production, contient les deux groupes méthyle en α et α', et avons condensé, dans des conditions variées, les deux isomères avec de l'aldéhyde benzoïque.

Nous réservant de publier en détail la préparation, en majeure partie déjà connue, des deux cétones, nous nous bornerons à esquisser par le schéma suivant les étapes parcourues pour arriver au but poursuivi en partant du cyclohexanol :

---

(1) Séance du 28 juillet 1924.

(2) A. Haller et R. Cornubert, *Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 298; *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 31, 1922, p. 1101.

(3) A. Haller et R. Cornubert, *Comptes rendus*, t. 170, 1920, p. 700.

(4) G. Blanc, *Bull. Soc. chim*, 4e série, t. 3, 1908, p. 780.

A. Acide adipique (Rendement 49,5 pour 100);
→ B. Adipate d'éthyle (Rendement 83 pour 100);
→ C. Cyclopentanonecarbonate d'éthyle (Rendement 70-80 pour 100).

↓

D_1, α-méthylcyclopentanonecarbonate d'éthyle pur;

E_1, α-méthylcyclopentanone (Rendement 73 pour 100);

F_1, αα-diméthylcyclopentanone d'alcoylation (Rendement 20 pour 100);

↓

D_2, mélange d'α-méthylcyclopentanone-carbonate d'éthyle et d'α-méthyladipate d'éthyle;

E_2, α-méthyladipate d'éthyle ([1]);

F_2, α-méthylcyclopentanone-α-carbonate d'éthyle (Rend. 70-80 pour 100);

G, α-méthylcyclopentanone-α'-méthyl-α'-carbonate d'éthyle (R. 90 p. 100);

H, αα'-diméthylcyclopentanone (Rendement 68 pour 100).

Les réactions A à F_1 et A à F_2 ont été déjà réalisées par MM. Bouveault et Locquin ([2]) en s'inspirant des travaux de Dickmann, mais pour la réaction C, nous avons pu porter le rendement de 58 à 70-80 pour 100; les réactions G et H n'ont pas été trouvées dans la littérature.

L'α-méthylcyclopentanone-α'-méthyl-α'-carbonate d'éthyle (G)

```
      CH² — CH²
      |      |  /CH³
CH³CH\   /C<
        \/    \CO²C²H⁵
        CO
```

possède les constantes suivantes :

$$E^{32} = 121° \text{ (corr.)}; \quad d_4^{15} = 1{,}0157; \quad n_D^{15} = 1{,}4431;$$
$$\text{RM : tr. } 48{,}02; \text{ calc. } 47{,}75.$$

En partant de 1800g de cyclohexanol, nous avons ainsi obtenu : 61g de diméthylcyclopentanone symétrique et 130g d'α-méthylcyclopentanone pure, ce qui nous a donné 42g de diméthylcyclopentanone d'alcoylation.

Ces deux cétones isomères présentaient les constantes suivantes :

([1]) Pour nous procurer plus rapidement, et à moins de frais, l'acide α-méthyladipique nous avons essayé l'oxydation de l'α-méthylcyclohexanol par MnO^4K, mais l'expérience a montré qu'on obtient un mélange d'acides solides et liquides dont l'étude est en cours.

([2]) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 3, 1908, p. 437.

	Diméthylcyclopentanones			
	dissymétrique d'alcoylation.		symétrique.	
	Trouvé.	Signalé par les auteurs.	Trouvé.	Signalé par différents auteurs.
Eb.	143-144/740 (corr.)	143 (1)	147/744 (corr.)	149 /758 (2) 145-147 (3) 147-148 (4)
d.	$\frac{19,5}{4}$ = 08938		$\frac{17,5}{4}$ = 0,8918	0,8934 $\frac{22}{4}$ (3)
n_D.	$\frac{19,5}{4}$ = 1,4322		$\frac{17,5}{4}$ = 1,4312	
RM trouvé.	32,50		32,50	
RM calc.	32,34		32,34	
Odeur.	puissante de camphre et de menthone		moins camphrée, plus fraîche, rappelant celle de l'α-méthylcyclopentanone	

Sur ces deux cétones, nous avons étudié l'action de l'aldéhyde benzoïque et en avons préparé les oximes et les semicarbazones pour comparaison.

I. Diméthylcyclopentanone symétrique. — *Condensation avec l'aldéhyde benzoïque.* — *a*. Sous l'influence de l'éthylate de sodium :

On a opéré sur parties égales de diméthylcyclopentanone et d'aldéhyde benzoïque, en présence de la quantité théorique d'éthylate de sodium, sans réussir à isoler un produit cristallisé. La moitié de la cétone et de l'aldéhyde a d'autre part été récupérée.

b. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique :

Un mélange de 10g de cétone et de 10g d'aldéhyde a été saturé d'acide chlorhydrique sec à 15° et abandonné à lui-même, pendant 48 heures, à basse température. Ce mélange n'a pas tardé à prendre une certaine viscosité et finalement s'est transformé en une bouillie cristalline claire. Après avoir neutralisé le produit par du carbonate de sodium et repris par l'éther, on obtient, par évaporation du solvant, un résidu qu'une solution de potasse alcoolique transforme en un volumineux précipité. Celui-ci est lavé à l'eau, redissous dans l'éther et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée. Les cristaux formés sont séparés par essorage du liquide qui les imprègne, et purifiés par cristallisation dans l'alcool bouillant.

(1) G. Blanc, *loc. cit.*

(2) S.-R. Best et J.-F. Thorpe, *J. Chem. Soc.*, t. 95, 1909, p. 685.

(3) Zelinski et Rudsky, *Ber.*, t. 29, 1896, p. 404.

(4) W.-A. Noyes et L. Kyriakidès, *Amer. Chem. Soc.*, t. 32, 1910, p. 1065.

Ces cristaux se présentent sous la forme de fines aiguilles feutrées, d'une blancheur absolue, fondant à 129°,5 (corr.), très solubles dans le benzène froid, assez solubles dans l'éther et dans l'alcool bouillant. L'analyse leur assigne la formule $C^{21}H^{22}O^{2}$; la détermination du poids moléculaire a donné 287 et 290,5, pour 306 qu'exige la formule précédente.

Du liquide qui baignait les cristaux on a pu isoler de la cétone inaltérée et un produit jaunâtre, ayant l'aspect de la colophane, dont on a encore pu tirer par traitement avec l'alcool une certaine quantité de cristaux fondant à 129°,5.

Le corps $C^{21}H^{22}O^{2}$ représente un produit de condensation de deux molécules d'aldéhyde benzoïque et d'une molécule de diméthylcyclopentanone symétrique avec élimination d'une molécule d'eau.

Or, ce composé ressemble à tous points de vue au corps de formule $C^{22}H^{24}O^{2}$ fondant à 119-120° (corr.), dont il est l'homologue inférieur, et que nous avons obtenu [1] par la condensation, dans les mêmes circonstances, de l'aldéhyde benzoïque avec la diméthylcyclohexanone.

Oxime et semicarbazone de la diméthylcyclopentanone symétrique. — L'*oxime* $C^{7}H^{13}ON$ est un liquide incristallisable et bouillant à 11°,5 sous 33^mm^. D'une odeur peu accentuée à froid, elle possède à chaud une forte odeur camphrée.

La *semicarbazone* $C^{8}H^{15}ON$, déjà préparée par S.-R. Best et J.-F. Thorpe (*loc. cit.*), fond à 171°, soit 175° (corr.).

DIMÉTHYLCYCLOPENTANONE D'ALCOYLATION A L'AMIDURE. — Le produit dissymétrique a déjà été obtenu à l'état pur par G. Blanc, qui a réalisé sa condensation avec l'aldéhyde benzoïque en présence de soude caustique. Le dérivé benzylidénique obtenu fond à 36°, tandis que l'oxime, également préparée par G. Blanc, fond à 69°.

Kijner [2] a d'autre part décrit la semicarbazone avec un point de fusion de 191°.

Condensation avec l'aldéhyde benzoïque. — *a*. Sous l'influence de l'éthylate de sodium :

Menée dans les conditions ordinaires, cette condensation a abouti à la préparation d'une certaine quantité de benzylidènediméthylcyclopentanone fondant à 36°,5-37°, et identique avec celle décrite par G. Blanc.

b. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique :

---

(1) A. HALLER et R. CORNUBERT, t. 170, 1920, p. 700 et 973.

(2) KIJNER, *J. Soc. chim. russe*, t. 42, 1910, p. 1211.

Conduite comme celle relative à la diméthylcyclopentanone symétrique, cette opération a permis d'isoler : 1° un produit distillant de 180 à 193°, en majeure partie constitué par de la benzylidènediméthylcyclopentanone fondant à 36-37°; 2° par un résidu visqueux de teinte brune et ayant un point d'ébullition correspondant à celui du corps $C^{21}H^{22}O^{2}$, obtenu à partir de la diméthylcyclopentanone symétrique. Amorcé avec des parcelles de cette substance fondant à 129°,5, il n'a pas tardé à être sillonné de petits cristaux dont la quantité était malheureusement trop faible pour qu'on pût les isoler et caractériser.

Oxime et semicarbazone :

Oxime. — La diméthylcyclopentanone d'alcoylation traitée par le chlorhydrate d'hydroxylamine et l'acétate de sodium fondu nous a donné une oxime à odeur forte rappelant celle du bornéol avec accentuation de l'odeur de moisi. Elle bout à 110° sous 38^{mm}, et le liquide se prend en une masse feutrée par refroidissement. Débarrassés du produit à consistance de vaseline qui les imprègne, les cristaux soumis à une série de cristallisations dans l'éther de pétrole, finissent par se présenter sous la forme de prismes obliques très aplatis à base rhombe pouvant atteindre jusqu'à 1 à 2^{cm} de développement. Le meilleur point de fusion constaté a été de 65,5, alors que celui indiqué par G. Blanc est de 69°.

Semicarbazone. — Traitée suivant le mode habituel par le chlorhydrate de semicarbazide, notre cétone dissymétrique a fourni, indépendamment de la semicarbazone fondant nettement à 191°, comme l'indique Kijner (*loc. cit.*), des produits cristallisés de points de fusion inférieurs à 190°. Il est hors de doute que ces produits sont des mélanges, en proportions variables, de la semicarbazone de la cétone diméthylée dissymétrique (F. 191°) avec la semicarbazone du produit symétrique.

Il ressort donc des trois faits suivants :

Commencement de cristallisation des queues de fractionnement du produit d'action de l'aldéhyde benzoïque sur la cétone en présence d'HCl, après amorçage avec la substance fondant à 129°,5;

Constitution physique de l'oxime susceptible d'être divisée en un produit cristallisé et un produit liquide (l'oxime de la cétone symétrique étant elle-même liquide);

Variation du point de fusion de la semicarbazone et obtention d'une fraction ultime présentant des phénomènes de fusion se rapprochant de ceux fournis par un mélange des semicarbazones des cétones symétrique et dissymétrique,

Que la diméthylpentanone d'alcoylation semble être constituée en majeure partie par la cétone dissymétrique avec une petite quantité de cétone symétrique.

Conclusions. — Il résulte de ces expériences :

1° Que la diméthylcyclopentanone symétrique réagit avec l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de HCl en donnant un composé $C^{21}H^{22}O^2$, dont la constitution reste à établir;

2° Que l'action de l'aldéhyde benzoïque sur une diméthylcyclopentanone peut servir à distinguer la position des groupes méthyle, le dérivé dissymétrique donnant une combinaison benzylidénique vraie et le dérivé symétrique un produit plus lourd, donc de point d'ébullition plus élevé, les deux corps ainsi obtenus ayant des points de fusion plus nets que ceux des semicarbazones;

3° Que le corps de formule $C^{21}H^{22}O^2$ se trouve être l'homologue inférieur des corps de formule $C^{22}H^{24}O^2$ obtenus dans l'étude de la diméthylcyclohexagone d'alcoylation, et du corps $C^{23}H^{26}O^2$ obtenu dans celle de la méthyléthylcyclohexanone [1];

4° Que nos cétones cyclopentanoniques et cyclohexanoniques bisubstituées par alcoylation directe sont des mélanges de dérivés symétriques et dissymétriques.

PHYSIOLOGIE. — *Sur un nouveau cas de mutation physiologique chez la souris.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **Hirosi Nakamura.**

Dans les expériences que nous avons réalisées en vue de faire ressortir d'une manière directe l'importance du fer et, par comparaison, celle du zinc, dans les phénomènes nutritifs [2], nous avons dû nous servir d'un mélange alimentaire complètement dépourvu des facteurs oligosynergiques A, B et C, que l'on sait aujourd'hui indispensables au développement normal et au maintien de la santé des animaux. C'est pourquoi nos jeunes souris n'ont pu survivre, à partir du sevrage, plus de trois à quatre semaines au régime qui leur était imposé. Toutefois, parmi les 36 individus que nous avons réussi à élever dans ces conditions rigoureuses, il y en a un qui a fait preuve, comme celui déjà signalé par l'un de nous en collabo-

---

(1) A. Haller et R. Cornubert, *loc. cit.*

(2) *Comptes rendus*, t. 179, 1924, p. 129.

ration avec Boje-Benzon ([1]), d'une accoutumance vraiment exceptionnelle : il a survécu, en effet, plus de deux mois. C'est seulement cinq jours avant la mort que cet animal, jusque-là très vif, a commencé à changer d'allure et à diminuer de poids; il a présenté, en même temps, des signes de xérophtalmie ([2]) et s'est éteint, sans autres symptômes généraux qu'un affaiblissement progressif, le 65e jour. Cette survie est d'autant plus remarquable que 2 individus de la même portée, nourris il est vrai sans addition de fer, étaient morts le 10e et le 12e jour.

Nous avons pensé, en poursuivant la recherche des explications possibles de ce phénomène, que notre animal avait peut-être réussi à s'emparer d'une ou de plusieurs mouches (entrées dans son bocal par les trous d'aération) et qu'il avait trouvé à se ravitailler un peu en ces « vitamines » dont les autres animaux, élevés parallèlement, étaient tout à fait dépourvus ([3]).

Nous avons alors introduit une mouche vivante dans le bocal d'une souris, soumise au régime sans fer. Après quelques essais infructueux dont nous fûmes témoins, la souris finit par s'en emparer car, le lendemain matin, il n'y avait plus de l'insecte, au fond du bocal, que des débris d'ailes et de pattes. De nouvelles mouches, sans les ailes, furent données, à raison de deux par jour; la souris les mangea régulièrement, mais ne vécut pas davantage que ses frères et sœurs, nourris au régime avec ou sans fer, comme le montre le tableau suivant :

	Poids des souris		
	au début.	à la mort.	Survie.
Sans fer, n° 31 (femelle)	8g,10	5g,45	23 jours
» n° 32 (mâle)	8,00	6,35	22 »
Avec fer, n° 33 (femelle)	8,45	5,15	24 »
» n° 34 (femelle)	7,50	5,40	27 »
Sans fer, avec mouches (mâle)	7,10	6,12	24 »

On ne peut donc pas invoquer l'apport de substances particulières, vitamines ou autres, que des souris auraient pu se procurer en mangeant une ou plusieurs mouches, pour expliquer les deux cas de survie exceptionnelle rapportés plus haut. Il reste donc probable, selon l'hypothèse déjà for-

([1]) *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 297, et *Ann. Inst. Past.*, t. 38, 1924, p. 449.

([2]) Gonflement des paupières le 59e jour et sécrétion lactescente le 61e.

([3]) En fait, nous n'avons jamais vu de mouche s'introduire dans les bocaux, mais on pouvait objecter que, si une mouche y avait pénétré par hasard, elle avait bientôt été prise par la souris carencée.

mulée [1], que l'on se trouve en présence d'une véritable mutation de nature physiologique.

Ajoutons, en terminant, qu'une telle sorte de mutation doit être moins rare qu'elle apparaît aujourd'hui. En étudiant l'influence de diverses graisses naturelles sur la croissance du rat blanc, Th. Osborne et Laf. Mendel ont observé que « parmi des centaines de rats essayés au régime insuffisant de la graisse de lard, un animal continua à croître pendant l'exceptionnelle période de 253 jours avant que l'inévitable chute en résultât » [2] tandis que, d'après la lecture de leurs mémoires, les animaux succombaient d'ordinaire au même régime après environ trois mois. Nous croyons que si beaucoup d'expérimentateurs, un peu trop préoccupés par un objectif défini, n'avaient pas écarté systématiquement de leurs expériences certains individus dont la réaction devenait anormale, on connaîtrait, peut-être, même chez d'autres animaux que les variétés albinos de la souris et du rat, un nombre appréciable de cas semblables ou analogues à ceux dont il a été question dans cette Note.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Nouvelle carte des zones à grêle du département de la Somme, par H. Duchaussoy. (Transmis par M. L. Mangin.)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur quelques inégalités de MM. Landau et Lindelöf concernant les fonctions monogènes.* Note [3] de M. **P. Sergesco**, transmise par M. Goursat.

M. Landau a démontré [4] le théorème : Soit $f(x)$ une fonction bornée, $|f(x)| \leqq M$ pour $|x| \leqq R$ et soit $f(0) = a$. Si $\rho_1, \rho_2, \ldots, \rho_n$ sont les modules

(1) Par Gab. Bertrand et B. Benzon, *loc. cit.*

(2) *J. biol. Chemie*, t. 20, 1915, p. 383.

(3) Séance du 28 juillet 1924.

(4) *The Tohoku Mathematical Journal*, t. 5, 1914, p. 104-105 et 107.

des n racines de l'équation $f(x)=b$, les plus rapprochées de zéro, on a

$$\rho_1\rho_2\ldots\rho_n \geqq \left|\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}\right| MR^n$$

(où $\bar{a}$ est l'imaginaire conjuguée de a). Cette limite inférieure est atteinte. En suivant les indications de M. P. Montel, j'ai obtenu les extensions :

Si $f(\alpha)=a$ et si $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ sont les n racines les plus rapprochées de α, de l'équation $f(x)=b$, on a

$$|\beta-\alpha| \geqq [R^2-|\alpha|^2]\frac{\left|\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}\right|\frac{M}{R}}{1+\frac{|\alpha|}{R}\left|\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}\right|M}$$

(où $|\beta-\alpha|$ est la plus petite des quantités $|\beta_i-\alpha|$)

$$\delta_1\delta_2\ldots\delta_n \geqq \left|\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}\right| M(R-|\alpha|)^n \qquad (\delta_i=|\beta_i-\alpha|),$$

$$\delta_1\delta_2\ldots\delta_n \geqq \left|\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}\alpha_n\right|\frac{M}{R^n}\gamma_1\gamma_2\ldots\gamma_n \qquad \left(\gamma_i=\left|\frac{R^2-|\alpha|^2}{|\alpha|}-\delta_i\right|\right).$$

La limite inférieure de $|\beta-\alpha|$ est atteinte pour la fonction

$$f(x)=M\frac{a(R^2-\bar{\alpha}x)+RM(x-\alpha)}{M(R^2-\bar{\alpha}x)+\bar{a}R(x-\alpha)}$$

si l'argument de $\bar{\alpha}\frac{b-a}{M^2-\bar{a}b}$ est π.

Ces résultats se déduisent de celui de M. Landau en employant la transformation conforme :

$$X=R^2\frac{x-\alpha}{R^2-\bar{\alpha}x}:$$

Quand β tend vers α, le rapport $\frac{b-a}{\beta-\alpha}$ tend vers $f'(\alpha)$ et la formule donnée pour $|\beta-\alpha|$ conduit à l'inégalité

$$\text{(L)} \qquad |f'(\alpha)| \leqq \frac{R}{M}\frac{M^2-|f(\alpha)|^2}{R^2-|\alpha|^2}.$$

L'égalité est atteinte pour la fonction $f(x)$ donnée plus haut. Cette limitation supérieure de $|f'(\alpha)|$ a été trouvée par une autre voie par M. E. Lindelöf [1].

---

[1] *Acta societatis scientiarum fenicæ*, t. 35, 1908, Mémoire nº 7, p. 11.

Si $f(\alpha)=a$ et si $f'(\alpha)=f''(\alpha)=\ldots=f^{(n-1)}(\alpha)=0$, on a

$$|f^n(\alpha)| \leq n!\,\frac{M^2-|f(\alpha)|^2}{M(R-|\alpha|)^n},$$

car, dans ce cas, l'équation $f(x)=a+\eta$ admet n racines au voisinage du point α. Soit β_n la plus éloignée de α. On a

$$\left|\frac{\eta}{\delta_n^m}\right| \leq \left|\frac{\eta}{\delta_1\delta_2\ldots\delta_n}\right| \leq \left|\frac{M^2-\overline{f(\alpha)}\,[f(\alpha)+\eta]}{M(R-|\alpha|)^n}\right|$$

et, en faisant tendre δ_n vers zéro on obtient l'inégalité voulue.

Si $f'(\alpha)\neq 0$, la limitation est plus compliquée. Pour $|f''(\alpha)|$ on trouve trois limites différentes, dont chacune peut être la plus précise, suivant les valeurs de α, $f(\alpha)$ et $f'(\alpha)$. En appliquant les inégalités de Cauchy au cercle de rayon $R-|\alpha|$ et de centre α, on a, en général :

$$\text{(C)} \qquad |f^n(\alpha)| < n!\,\frac{M}{(R-|\alpha|)^n}.$$

Posons $|\alpha|=\theta^2 R.[0<\theta<1]$. En appliquant à $f'(x)$ l'inégalité (L), dans le cercle de rayon θR, on obtient

$$\text{(LL)} \qquad |f''(\alpha)| < \frac{M^2-R^2(1-\theta^2)^2|f'(\alpha)|^2}{MR^2\theta(1-\theta^2)^2}.$$

Enfin, en posant $F(x)=f(\alpha)-(x-\alpha)f'(\alpha)$, on a $F'(\alpha)=0$; donc

$$\text{(K)} \qquad |f''(\alpha)|\,2\,\frac{[M+(R+|\alpha|)|f'(\alpha)|]^2-|f(\alpha)|^2}{[M+(R+|\alpha|)|f'(\alpha)|][R-|\alpha|]^2}.$$

La discussion de ces inégalités permet de conclure : pour $|\alpha|>\frac{R}{4}$, si $|f(\alpha)|\leq\frac{2\theta-1}{2\theta}$, la formule (LL) donne la limite la plus précise.

On peut étendre les résultats précédents à toute fonction faisant partie d'une *famille normale* de fonctions. Exemples :

Soit $f(x)$ une fonction holomorphe dans le cercle $|x|<1$ où elle ne prend ni la valeur 0, *ni la valeur* 1. *Si $f(\alpha)=a$ et si l'on désigne par $\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_n$ les racines les plus rapprochées de α de l'équation $f(x)=b$, on a*

$$|\beta-\alpha| \geq \frac{|\nu(b)-\nu(a)|[1-|a|^2]}{|\nu(b)-\bar{\nu}(\alpha)|+|\alpha|\,|\nu(b)-\nu(a)|},$$

$$\delta_1\delta_2\ldots\delta_n > \frac{|\nu(b)-\nu(a)|[1-|a|]^n}{|\nu(b)-\overline{\nu(a)}|},$$

$$|f'(\alpha)| < \frac{2\mathfrak{J}[\nu(a)]}{|\nu'(a)|[1-|\alpha|^2]},$$

et, dans l'hypothèse $f'(\alpha) = f''(\alpha) = \ldots = f^{(n-1)}(\alpha) = 0$,

$$|f^{(n)}(\alpha)| < \frac{2.n!\,\mathfrak{I}[\nu(a)]}{|\nu'(a)|[1-|\alpha|]^n}$$

$\left[\nu(x)\right.$ est le rapport des demi-périodes de l'intégrale $\left.\int \frac{du}{\sqrt{u(u-1)(u-x)}}\right]$.

La fonction

$$F(x) = \frac{\nu[f(x)] - i}{\nu[f(x)] + i}$$

est bornée, $|F(x)| < 1$ pour $|x| < 1$ et l'on peut lui appliquer les inégalités écrites dans la première partie de cette Note.

L'égalité pour la formule qui donne $|\beta - \alpha|$ est atteinte dans le cercle ouvert $|x| < 1$. Par exemple, si $\alpha = 0$, la fonction donnant l'égalité est

$$f(x) = \lambda\left[i\,\frac{1 + F(0) + x\left[1 + \overline{F(0)}\right]}{1 - F(0) - x\left[1 - \overline{F(0)}\right]}\right].$$

Soit $f(x)$ *une fonction méromorphe dans le cercle* $|x| \leqq 1$, *mais telle que*

$$|f(x) - A| \geqq B.$$

Le pôle le plus rapproché de l'origine a un module plus grand que

$$\left|\frac{B}{f(0) - A}\right|;$$

on a

$$|f'(\alpha)| \leqq \frac{|f(\alpha) - A|^2 - B^2}{B(1 - |\alpha|^2)} \qquad (|\alpha| < 1).$$

On obtient ces résultats en considérant $\varphi(x) = \frac{B}{f(x) - A}$, qui est bornée.

OPTIQUE. — *La diffusion de la lumière par le krypton et le xénon.* Note (¹) de MM. J. Cabannes et A. Lepape, transmise par M. A. Cotton.

De la famille des cinq gaz rares, l'argon, le néon et l'hélium ont été déjà étudiés au point de vue de la diffusion de la lumière. L'argon et le néon diffusent transversalement une lumière à peu près polarisée. L'un de

(¹) Séance du 28 juillet 1924.

nous [1] a trouvé, pour l'argon éclairé en lumière naturelle, une dépolarisation ρ comprise entre 0,005 et 0,008. Les mesures faites sur le néon [2], plus difficiles parce que ce gaz diffuse moins de lumière, ont donné, avec une précision moindre, $\rho < 0,010$. Enfin Lord Rayleigh [3] a trouvé pour l'hélium, à la suite de mesures encore plus difficiles et moins précises, $\rho < 0,065$. Aucun des gaz étudiés n'était pur; ils contenaient de 3 à 9 pour 100 d'azote; il fallait en faire l'analyse et corriger la valeur de ρ.

Dans le travail actuel, nous avons tenu à opérer sur des gaz parfaitement purs.

Les gaz ont été préparés suivant une méthode que l'un de nous publiera ultérieurement et ils ont été purifiés par absorption fractionnée sur le charbon de noix de coco refroidi. La purification a été poursuivie jusqu'à ce qu'un nouveau fractionnement rende spectralement identiques (région visible des spectres d'étincelles directe et condensée, sous diverses pressions) des fractions de tête et de queue formées de moins du centième de la masse totale.

Chaque gaz a été introduit dans un récipient formé de deux tubes de verre croisés, soufflés à une extrémité, recourbés en corne à l'autre extrémité. De tels récipients, tout en verre, sans mastic, sont nécessaires pour assurer la pureté parfaite des gaz; ils ont l'inconvénient que les faisceaux lumineux traversent les lames soufflées qui peuvent déformer les images et modifier l'état de polarisation de la lumière, mais nous avons vérifié que, si le verre est assez mince et bien recuit, il n'a pas d'action gênante. L'un des tubes contient 215^{cm^3} de krypton introduit à 21° sous $70^{cm},5$ de mercure; l'autre, 100^{cm^3} environ de xénon, introduit à 21° sous 70^{cm}.

Dépolarisation de la lumière diffusée transversalement. — Les mesures [4] faites au soleil, en lumière naturelle, par photographie, ont donné pour le krypton et le xénon $0,0040 < \rho < 0,0070$, avec 0,0055 comme valeur la plus probable (température voisine de 28°).

---

(1) *Ann. de Phys.*, t. 15, 1921, p. 120. Le gaz étudié contenait 8,7 pour 100 d'azote et 0,3 pour 100 d'oxygène, et l'on avait admis $\rho_{N^2} = 0,028$ et $\rho_{O^2} = 0,054$. Les mesures les plus récentes ont donné $\rho_{N^2} = 0,0375$ et $\rho_{O^2} = 0,0645$. La valeur calculée pour l'argon pur était donc trop forte; il faut prendre comme valeur probable 0,0055 au lieu de 0,0065.

(2) *J. de Phys.*, t. 4, 1923, p. 277.

(3) *Proc. roy. Soc.*, t. 98, 1920, p. 58.

(4) *J. de Phys.*, *loc. cit.*, p. 436.

Intensité diffusée. — Le krypton et le xénon ont été comparés à l'air sec par photographie [1]. L'ensemble des poses durait moins de 20 minutes et le rayonnement solaire n'avait pas le temps de varier. Dans les mêmes conditions de température et de pression le krypton diffuse 1,95 fois plus que l'air et le xénon 5,45 fois plus. L'erreur commise n'atteint pas 0,04.

Conclusions. — Dans la théorie primitive de Lord Rayleigh, qui assimile les molécules à des particules isotropes, la diffusion est proportionnelle à $(\mu-1)^2$, en désignant par μ l'indice de réfraction. Si l'on tient compte de l'anisotropie des molécules, elle doit être proportionnelle à $(\mu-1)^2\frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$. Le tableau donne les valeurs théoriques en face des résultats expérimentaux

	Dépolarisation.	Diffusion mesurée.	Valeurs proportionnelles à $(\mu-1)^2$.	$(\mu-1)^2\frac{6(1+\rho)}{6-7\rho}$.
Air	0,041	1	1	1
Krypton	0,0055	1,95	2,13	20,6
Xénon	0,0055	5,45	5,76	5,55

La conclusion la plus importante de ce travail nous paraît être la suivante : *la polarisation de la lumière diffusée transversalement par un gaz inerte parfaitement pur n'est pas totale. Cette dépolarisation ne varie pas sensiblement de l'argon au xénon.* Les atomes en état de choc (évidemment anisotropes) sont en nombre beaucoup trop faible pour expliquer cette dépolarisation; le champ électrique produit en un point par le déplacement électrique dans les atomes voisins donnerait, dans les conditions des mesures, une dépolarisation inférieure à 0,0001. Il semble donc bien que le résultat obtenu révèle une très légère anisotropie des atomes des gaz rares.

ÉLECTRICITÉ. — *Rôle de l'atmosphère dans la propagation des ondes hertziennes.* Note [2] de M. J. Guinchant (Extrait.)

L'intensité et la direction des ondes hertziennes subissent dans l'atmosphère des perturbations notables qu'on a généralement rapporté à des causes électriques sans pouvoir établir l'existence de ces causes.

Si l'intervention d'actions électriques n'est pas *impossible*, par contre,

---

[1] *Ann. de Phys.*, *loc. cit.*, p. 126.

[2] Séance du 16 juillet 1924.

une action purement matérielle de l'atmosphère, déjà enregistrée par Kiebitz [1], semble intervenir d'une façon *certaine*.

Les anomalies de la propagation qui donnent lieu en optique aux différentes formes de mirage, doivent être beaucoup plus efficaces pour les longueurs d'onde utilisées en T. S. F.

1° La propagation de celles-ci n'exige pas une transparence optique de l'atmosphère.

2° Leur portée beaucoup plus grande rend plus sensibles et plus nombreuses les modifications rencontrées sur le trajet.

3° Les irrégularités dans la surface des couches ne seront que rarement de l'ordre des longueurs d'onde optique, tandis qu'elles ne dépasseront pas en général l'ordre des longueurs d'onde radiotélégraphiques.

4° La production d'un rayon de retour dans un milieu gazeux non homogène exige encore une autre condition signalée par M. Fabry [2]. Il faut que l'épaisseur de la couche de passage ne soit pas grande par rapport à la longueur d'onde. Cette condition sera presque toujours satisfaite ici.

Je vais montrer que la décroissance normale de l'indice de l'air à mesure qu'on s'élève au-dessus du sol doit, contrairement à l'opinion admise (Kiebitz), ramener jusqu'au sol un rayon hertzien. Ce genre de mirage ne peut pas exister pour la lumière car dans une atmosphère formée de couches sphériques concentriques, de rayon r, un rayon de lumière se propagerait suivant la loi bien connue $nr \sin i = \text{const.}$ Pour qu'il revienne sur le sol il faut avant tout que son angle d'incidence avec la normale aille en croissant et puisse atteindre 90°. La condition pour que cet angle croisse est [3] $\frac{d(nr)}{dr} < 0$; or cette dérivée est certainement positive pour la lumière; il n'est pas admissible qu'elle soit négative pour l'indice hertzien, très voisin de l'indice optique. Mais la loi de propagation d'un rayon hertzien au voisinage du sol est toute différente de la loi de propagation d'un rayon lumineux dans l'atmosphère. Un rayon hertzien émis tangentiellement près de la surface d'une sphère conductrice se propage dans le diélectrique ambiant non en ligne droite comme un rayon de lumière, mais en restant parallèle à la surface, c'est-à-dire suivant un arc de cercle concentrique. La propagation est assimilable à celle d'un rayon de lumière *au voisinage d'un*

(1) F. Kiebitz, *Jahrb. d. drahtl. Tel.*, t. 7, 1913, p. 154.

(2) Ch. Fabry, *Comptes rendus*, t. 145, 1907, p. 112.

(3) Voir la théorie de A. Schmidt dans Bosler, *Les théories modernes du Soleil*, p. 74.

plan et non au voisinage d'une sphère. On sait [1] que dans la propagation à distance, *la courbure de la Terre intervient, mais elle ne gêne pas la propagation d'après ce que l'on sait de la propagation des ondes le long des corps conducteurs ; les ondes s'infléchissent de manière à suivre la surface.*

En assimilant cette propagation à celle d'un rayon lumineux au voisinage d'un plan, le mirage sur les couches supérieures de l'atmosphère devient un phénomène normal.

L'indice hertzien n peut se déduire du pouvoir inducteur spécifique K par la relation de Maxwell $K = n^2$. Des mesures de K pour l'air, avec des longueurs d'onde de l'ordre de 1000^{m}, ont été publiées récemment [2]; elles donnent pour les conditions normales une valeur moyenne $K = 1,0006$, d'où $n_0 = 1,0003$. L'indice hertzien de l'air est donc peu différent de son indice optique (il en est peut-être autrement pour la vapeur d'eau).

La condition pour qu'il y ait retour des rayons vers le niveau d'émission est étudiée à propos du mirage dans tous les traités d'optique; dans un milieu à couches parallèles, un rayon faisant un angle α_0 avec la couche initiale d'indice $n_0 = 1 + \varepsilon_0$ pourra subir un mirage sur la couche d'indice m

$$m = 1 + \varepsilon_0 - \frac{1}{2}\alpha_0^2.$$

Les lois de la réfraction atmosphérique permettent de calculer l'indice n en fonction de la hauteur y (voir Andoyer)

$$n - 1 = (n_0 - 1)\left(1 - a\frac{y}{r_0 + y}\right)^5,$$

ce qui donne pratiquement pour l'indice hertzien

$$n - 1 = 0,0003(1 - 0,021y)^5.$$

En résolvant par rapport à y on trouve la hauteur $y = h$ à laquelle existe la couche d'indice $n = m$ susceptible de mirer le rayon émis sous l'angle α_0

$$h = \frac{1}{0,021}\left[1 - \left(\frac{m-1}{0,0003}\right)^{0,2}\right].$$

Pour déterminer en quel point le rayon rencontre à nouveau la surface,

(1) A. Blondel, *Assoc. franc. pour l'av. des Sc.*, Nantes 1898, p. 212; Angers 1903, p. 407.

(2) E.-W.-B. Gill, *The Radio Review*, vol. 2, 1921, p. 450; $k = 1,00065$. — E.-C. Fritts, *Physical Review*, vol. 23, 1924, p. 341; $k = 1,00055$. — Bedeau, *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 380; $k = 1,000586$.

il faut connaître l'équation de la trajectoire. On obtiendra simplement l'ordre de grandeur des distances cherchées en remplaçant la trajectoire par son centre de courbure, qui est surosculateur au sommet. La corde D ayant pour flèche h dans ce cercle mesurera la distance entre le point d'émission A et le point de retour A′ sur le sol. Le calcul donne facilement

$$D = 2\sqrt{2h\frac{m}{m-1}\,\frac{1-0,021\,h}{0,105}}.$$

Voici le tableau des valeurs de m, h et D pour quelques angles d'émission α_0 (angle du rayon avec le sol) :

α...	10′.	20′.	30′.	1°.	80′.
$(m-1).10^6$....	293	283	262	148	30
h en km.......	0,130	0,550	1,26	6,24	17
D en km........	180	380	500	1670	5270

Ces valeurs correspondent à des portées usuelles. On vérifie d'ailleurs que la condition de Fabry est largement satisfaite.

Il résulte de ces considérations théoriques que l'assimilation des ondes hertziennes aux ondes lumineuses a fait à tort rejeter pour les premières l'existence de phénomènes qui ne se produisent pas pour les secondes. L'état de la basse atmosphère doit être un facteur essentiel dans la propagation des ondes radiotélégraphiques; les recherches de M. Mesny [1] l'avaient déjà conduit expérimentalement à cette conclusion.

Les changements momentanés d'intensité et de direction des ondes, les différences de réception de jour et de nuit, l'influence des saisons, etc. s'expliquent facilement par les variations météorologiques normales.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Activation catalytique de l'éthylène par le nickel organométallique.* Note [2] de MM. **André Job** et **René Reich**, présentée par M. Charles Moureu.

Nous avons signalé dans une Note récente [3] qu'une solution éthérée de C^6H^5MgBr traitée par un excès de chlorure de nickel donne naissance à un dérivé du nickel capable de fixer un certain nombre de molécules incom-

---

(1) Mesny, *L'onde électrique*, t. 1, 1922, p. 501 et 576; t. 2, 1923, p. 358.

(2) Séance du 28 juillet 1924.

(3) A. Job et R. Reich, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 1439.

plètes telles que CO, NO, C^2H^4, C^2H^2 et l'hydrogène lui-même; nous faisions prévoir que ces molécules pourraient être activées ainsi pour d'autres réactions.

L'action de l'éthylène a retenu d'abord notre attention. On peut agiter dans l'éthylène une solution éthérée de magnésien sans constater d'autre phénomène que la simple dissolution du gaz dans le milieu. Nous pensions qu'en ajoutant à ce système des doses déterminées et croissantes de chlorure de nickel (¹), nousobserverions une fixation d'éthylène proportionnelle à ces doses. La réalité est tout autre : le volume total de l'éthylène fixé ne dépend pas de la dose de chlorure de nickel, mais bien de la quantité de magnésien employé.

Pour observer le phénomène dans toute sa netteté, il est nécessaire de prendre les précautions suivantes. A aucun moment la température ne doit s'élever; aussi on ajoutera le chlorure de nickel par petites fractions et l'on aura soin de refroidir le système par un courant d'eau à 6°; il est même nécessaire de maintenir cette température constante afin d'affranchir la mesure des volumes absorbés de toute cause d'erreur due aux variations de solubilité de l'éthylène et de la tension de vapeur de l'éther. Le chlorure de nickel employé doit être anhydre et rigoureusement pur; nous le préparions en faisant agir le chlore sur du nickel pur réduit et sublimant ensuite le chlorure obtenu. Nous préparions l'éthylène en réduisant le bromure d'éthylène pur par le zinc; le gaz avant absorption passait sur de la baryte caustique et de l'anhydride phosphorique.

Ces précautions étant prises, les observations deviennent très concordantes, et l'exemple type qui va suivre pourra les résumer toutes.

On prend 250^{cm^3} d'une solution éthérée de C^6H^5MgBr, soit $0^{mol},296$ (²). Cette solution est d'abord saturée d'éthylène à la température de 6°. On y introduit $1^g,39$ de $NiCl^2$ anhydre et finement pulvérisé. La solution noircit, et, peu à peu, se déclare une absorption d'éthylène qui, après une demi-heure d'agitation, prend une vitesse de 300^{cm^3} en 5 minutes. Cette vitesse se maintient sensiblement constante pendant 2 heures, puis s'atténue et finit par s'annuler lentement sur une absorption totale de 1004^{cm^3} (0°, 760^{mm}) au bout de 6 heures (soit $0^{mol},451$). Pour une molécule de magnésium, nous n'avons introduit que $0^{mol},036$ de chlorure de nickel et nous avons fixé $1^{mol},52$ d'éthylène, soit 42^{mol} d'éthylène par atome de nickel.

(¹) Au lieu d'opérer avec un excès de $NiCl^2$ comme nous l'avions fait précédemment.

(²) Le dosage du magnésien est fait par la méthode à l'iode. Voir A. Job et R. Reich, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 33, 1923, p. 1414.

Nous trouvons bien là tous les caractères d'une réaction catalytique. Nous avons donc réalisé l'activation prévue de l'éthylène et c'est le magnésien lui même qui lui sert d'accepteur.

Nous avions d'abord pensé que l'activateur d'éthylène était du nickel colloïdal. Mais nous avons maintenant des raisons de croire que c'est plutôt un dérivé phénylé du nickel et nous nous attacherons à en faire une étude approfondie.

La solution ainsi obtenue est complexe et nous ne sommes pas encore en mesure d'en indiquer tous les constituants. Mais dès à présent nous pouvons affirmer que le magnésien initial a complètement disparu et qu'il a fait place à des magnésiens nouveaux. Voici en effet ce que nous avons observé. Par réaction de l'eau nous avons obtenu, d'une part, un gaz constitué en majeure partie par de l'éthane et, d'autre part, un mélange liquide de carbures où nous n'avons pas trouvé de benzine, mais dans lequel nous avons caractérisé, comme produits principaux, l'éthylbenzène, le styrolène, le diphényle. Il contient aussi une quantité notable de carbures passant au delà de 270°.

La réaction de l'acide carbonique donne naissance à des acides parmi lesquels nous avons reconnu un peu d'acide formique, de l'acide propionique et de l'acide phénylpropionique.

Il y a lieu de rappeler que Balsohn (1) avait fait réagir l'éthylène sur le benzène à 70° en présence de chlorure d'aluminium. Il n'a trouvé dans les produits obtenus que des éthylbenzènes et pas de quantités sensibles de styrolène ou de diphényléthylène.

Ici, la présence de l'éthane et du styrolène nous révèle un mode de réaction tout différent. Aussi bien les conditions sont tout autres; c'est un magnésien qui sert d'accepteur à l'éthylène et le catalyseur lui-même est un organométallique. Nous avons formé un système d'une extrême mobilité où les possibilités de réaction se multiplient. En même temps nous opérons à plus basse température. Ce sont là des conditions propres à nous laisser plus facilement saisir les formes instables et entrevoir le jeu des mécanismes.

Bref, nous croyons réaliser un progrès en introduisant la catalyse dans le domaine des organométalliques.

---

(1) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. 31, 1879, p. 540.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les éthers cellulosiques solubles des acides gras supérieurs éthyléniques.* Note [1] de M. H. **Gault** et M[lle] M. **Urban**, présentée par M. A. Haller.

Comme suite à l'étude des éthers-sels cellulosiques solubles des acides gras *saturés* supérieurs, effectuée par l'un de nous en commun avec M. P. Ehrmann [2], nous avons entrepris des recherches sur l'obtention des cellulosides d'acides gras supérieurs *éthyléniques* (série oléique).

Nous exposons dans cette Note les résultats que nous avons obtenus avec l'acide undécylénique $C^{11}H^{20}O^2$.

Nous avons eu recours, dans ce cas encore, à la réaction classique d'éthérification par le chlorure d'acide en présence de pyridine : en partant d'hydrocellulose sulfurique, nous avons obtenu avec de bons rendements (60 pour 100) un undécylénate de cellulose soluble.

Mode opératoire. — On fait réagir à 110°-120°, en milieu choisi, par exemple en milieu toluénique, le chlorure d'undécylényle sur la cellulose dégradée (hydrocellulose) préalablement imbibée d'un mélange de toluène et d'un excès de pyridine. On maintient la température en chauffant au bain de paraffine et l'on suit la marche de la réaction et la solubilisation par des prises d'essai régulières.

L'éthérisation est terminée en 1 heure et demie à 2 heures. On précipite par l'alcool, redissout la masse visqueuse dans le benzène et centrifuge la solution benzénique pour séparer l'éther insoluble. L'undécylénate de cellulose soluble est isolé sous forme de filaments de texture fibreuse par reprécipitation à l'alcool.

Propriétés. — L'undécylénate de cellulose obtenu dans ces conditions est soluble dans le benzène et, en général, les carbures aromatiques, le chloroforme, la pyridine, etc. Il est, par contre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone.

L'évaporation des solutions benzénique ou chloroformique fournit des pellicules translucides, souples et assez résistantes à la traction.

---

(1) Séance du 21 juillet 1924.

(2) *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 124.

L'undécylénate de cellulose fond au-dessus de 190° : le point de fusion n'est pas net.

Il est très difficilement hydrolisable.

Constitution. — Le dosage de carbone et d'hydrogène (C pour 100 : 71, 1; H pour 100 : 9,4) nous porte à considérer ce celluloside comme un triundécylénate de cellulose (C pour 100 : 71,1; H pour 100 : 9,7).

Tous nos essais de dosage des acides gras par saponification directe sont restés sans résultat, en raison de la stabilité de cet éther vis-à-vis des agents d'hydrolyse.

Nous poursuivons ces recherches.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés nitrosés et benzoylés de l'ésérine.* Note [1] de MM. **Max** et **Michel Polonovski**, présentée par M. Moureu.

L'obtention d'un isomère de l'ésérine, l'isoésérine, par l'action de CH^3CNO sur l'éséroline (et d'un dicarbanilide d'éséroline — la diphénésérine — par C^6H^5CNO), fut interprétée en son temps, par l'un de nous [2], comme étant due à la fixation de l'isocyanate sur un azote de l'éséroline. L'existence d'une base secondaire était ainsi implicitement admise. Mais, depuis que nous avons démontré [3] que les deux azotes de l'éséroline, aussi bien l'azote basique du noyau hétérocyclique que celui du noyau pyrrolique, étaient également méthyles et tertiaires, la formation de composés uréiques par l'action des isocyanates était devenue malaisée à expliquer.

Depuis lors, il nous a été donné de constater que cette réaction anormale n'était pas un phénomène isolé, mais que, dans nombre de cas, l'ésérine, l'éséroline et l'éséréthol se comportaient comme de véritables bases secondaires ; ainsi la fixation de NO sur toutes ces bases est depuis longtemps [4] observée par nous. Ces dernières réagissent également avec les chlorures d'acides, et notamment avec C^6H^5COCl pour former des dérivés acylés.

L'importance de ces faits en vue de la solution du problème constitutionnel de l'ésérine nous incite à ne plus en différer la publication, bien que le côté analytique de la question ne soit pas complètement achevé.

---

(1) Séance du 16 juillet 1924.

(2) Max Polonovski, *Bul. Soc. chim.*, 4e série, t. 21, 1916, p. 29.

(3) Max et Michel Polonovski, *Comptes rendus*, t. 176, 1923, p. 1896.

(4) Max et Michel Polonovski, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. 35, 1923, p. 1126.

Nitrosoésérine. — Lorsqu'on ajoute à une solution d'ésérine dans un léger excès d'acide acétique, une solution concentrée de $NaNO^2$, on ne constate tout d'abord aucune modification ni dégagement gazeux; au bout de quelque temps la solution se trouble et une huile épaisse, légèrement jaunâtre, se dépose. Reprise par l'éther, elle est purifiée par lavage avec une solution diluée de soude, puis par quelques gouttes d'acide très dilué

Cette huile est neutre au tournesol, insoluble dans l'éther de pétrole, soluble dans les acides minéraux même dilués. La sensibilité du groupement uréthane aux divers réactifs permettant mal une étude plus approfondie de ce composé, nous avons préparé dans les mêmes conditions le dérivé nitrosé de l'éséréthol plus stable.

Nitrosoéséréthol. — Ce corps se présente aussi sous forme d'une huile à consistance épaisse incristallisable, se colorant à la longue à l'air, de réaction neutre, soluble dans la plupart des solvants organiques, sauf l'éther de pétrole, soluble également dans les acides dilués. Les sels sont aussi incristallisables, à part le picrate, qui cristallise facilement dans l'alcool en aiguilles jaunes fondant à 133°-134°. Ce dérivé peut servir d'intermédiaire pour purifier le dérivé nitrosé.

Le nitrosoéséréthol a un pouvoir rotatoire sensiblement nul. Les alcalis sont sans action sur ce dérivé. Les acides concentrés le décomposent à chaud avec dégagement de N^2O^3, et régénèrent la base primitive, l'éséréthol, que nous avons caractérisée par sa déviation $[\alpha]_D = -134°$ par son picrate (F. 133°) et son chlorozincate (F. 199°).

Benzoyléséréthol. — La benzoylation de l'ésérine et de ses dérivés par le chlorure de benzoyle à chaud conduit à des produits très colorés, difficiles à purifier. Il n'en est pas de même si l'on applique le procédé Schotten-Baumann. Cette opération s'effectuant en milieu alcalin; c'est encore à l'éséréthol que nous avons dû nous adresser.

L'éséréthol, en suspension dans la soude diluée, est traité par son poids de C^6H^5COCl, versé goutte à goutte sous refroidissement et agitation continuelle. Le produit durcit de plus en plus, et l'on obtient finalement une masse très épaisse que l'on sépare de la solution surnageante et que l'on dissout dans l'éther. Celui-ci est lavé d'abord avec un acide très dilué jusqu'à disparition de la réaction alcaline, puis agité avec HCl au dixième, qui s'empare du produit benzoylé. Après alcalinisation et extraction à l'éther, ce composé se présente sous forme d'une masse qui devient pulvérulente au contact de l'éther de pétrole. C'est un produit neutre au tournesol, peu soluble dans les acides étendus, soluble dans les acides moyennement concentrés et dans tous les solvants organiques, sauf l'éther de pétrole; $\alpha_D = -51°$ (en solution benzénique).

Une ébullition prolongée avec de la soude alcoolique au dixième le saponifie presque complètement. Nous avons isolé en effet de la solution sodique l'acide benzoïque et caractérisé l'éséréthol régénéré.

Dejà nous avions dû précédemment faire appel à l'hypothèse d'une tautomérie de l'ésérine, pour expliquer l'obtention si facile de bases hydrées secondaires par simple hydrogénation. C'est également cette forme ouverte hydratée, l'« ésérinol » qui nous rend compte de l'existence de nitrosamines et de dérivés benzoylés, incompatibles avec la formule ordi-

naire de l'ésérine, base bitertiaire.

Ésérinol. $\xrightarrow{+NO^2H}$ Nitrosoésérine. $\xrightarrow{+C^6H^5COCl}$ Benzoylésérine.

Nous avons cherché à mettre autrement en évidence cette forme ouverte, hydratée de l'ésérine. Mais bien que nous ayions pu obtenir un composé répondant à la formule $C^{15}H^{21}N^3O^2, H^2O$, fondant à 82°, en décomposant un sel d'ésérine en solution aqueuse par $NaHCO^3$ et en laissant cristalliser la base à froid de cette solution concentrée, nous ne croyons pas qu'il représente la forme ésérinol attendue; ces lamelles brillantes ont, en effet, même pouvoir rotatoire et même solubilité que l'ésérine ordinaire : $[\alpha]_D = 75°$ (dans l'alcool à 90°).

Cet hydrate d'ésérine [1], maintenu à 100° jusqu'à poids constant, perd exactement 1mol d'eau et se transforme en ésérine anhydre fondant à 106°.

---

[1] Solvay, en 1911, a signalé un dimorphisme de l'ésérine dont une forme cristalline fond à 86°; mais, outre cette petite différence dans le point de fusion, l'analyse qu'il donne de ce produit diffère d'une molécule d'eau de celui que nous décrivons ici.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sismographe à trois composantes, à enregistrement photographique.* Note [1] de MM. **Ch. Maurain** et **L. Éblé**, présentée par M. Bigourdan.

Nous avons établi, à l'occasion de l'étude de la transmission des ondes par le sol lors des expériences de La Courtine, un sismographe à ressorts, à trois composantes, avec enregistrement photographique; il est peu encombrant, et facile à transporter et à installer.

L'appareil destiné à l'étude d'une composante du mouvement du sol (*fig.* 1 et 2) comprend un long ressort plat, fixé à une de ses extrémités à un bloc de fonte et portant près de l'autre extrémité une masse M; l'extrémité libre du ressort est évidée et porte un fil fin; un autre fil semblable est porté par un lourd support reposant sur le bâti de l'appareil et présentant plusieurs libertés qui permettent le réglage de la position de ce deuxième fil; celui-ci est amené à être parallèle au premier, à une distance de 1 ou 2^{mm} par exemple; sur les deux fils on colle un miroir. Lorsqu'il se produit un mouvement relatif du sol et de la masse, le déplacement du premier fil engendre un mouvement de rotation du miroir autour du second.

Les deux éléments donnant des composantes horizontales du mouvement (que l'on prend rectangulaires) sont en principe identiques (*fig.* 1); l'amor-

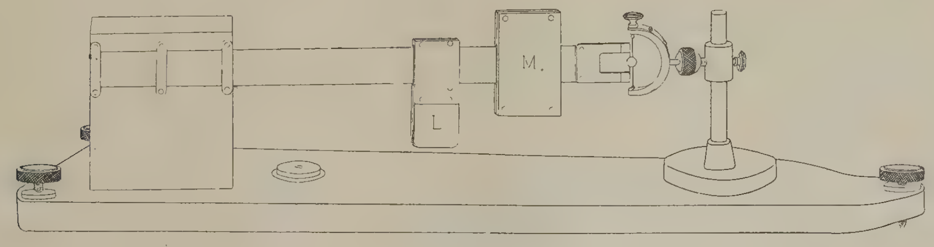

Fig. 1.

tissement était obtenu, dans nos expériences, en plongeant dans un liquide une lame verticale L fixée à la lame-ressort. Dans l'élément donnant la composante verticale (*fig.* 2), la lame-ressort, horizontale, est soutenue par un ressort à boudin; l'amortisseur comportait un piston plongeur (non figuré) au lieu d'une lame. Les lames-ressorts avaient 4^{cm} de largeur, $0^{cm},1$ d'épais-

(1) Séance du 16 juillet 1924.

seur, et une longueur libre de 43^{cm}. Dans ces conditions, les périodes propres des appareils étaient environ $0^s,5$ pour les deux éléments à composante horizontale et $0^s,17$ pour le troisième.

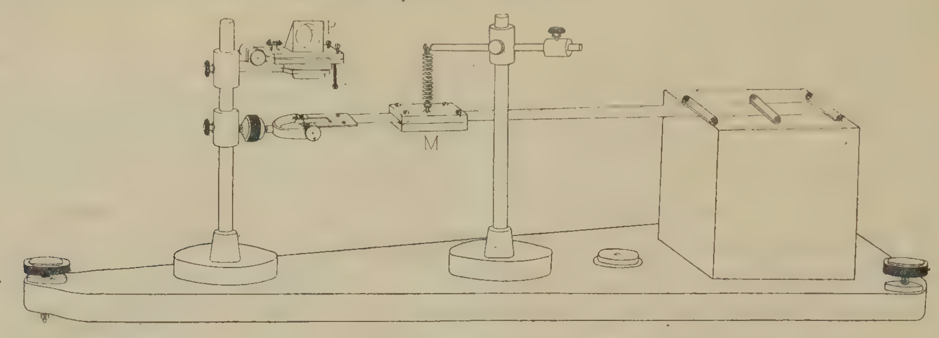

Fig. 2

Le système enregistreur (*fig.* 3) est analogue à celui des appareils Mascart servant à l'enregistrement des trois éléments du champ magné-

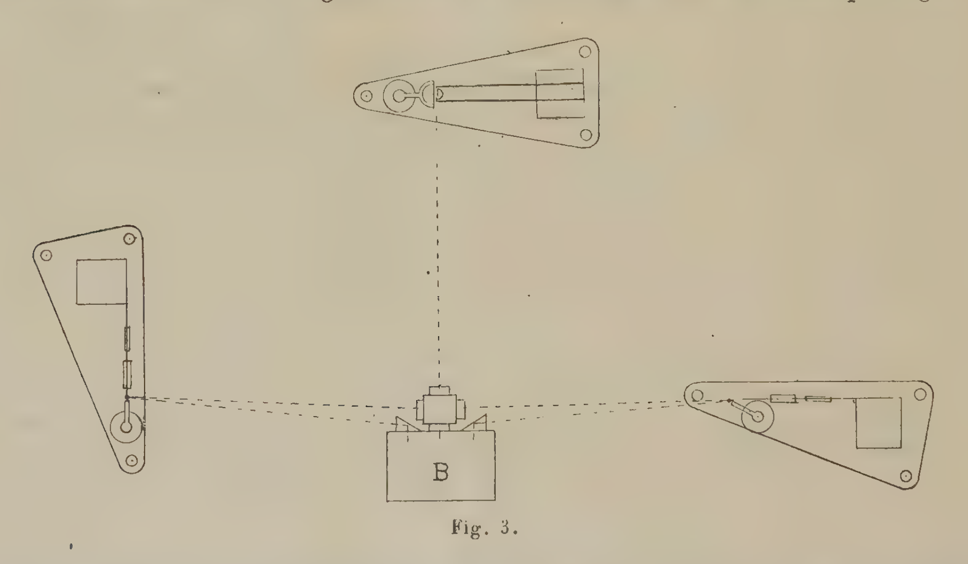

Fig. 3.

tique terrestre. Les appareils qui donnent les composantes horizontales rectangulaires du mouvement sont placés latéralement de part et d'autre de la lanterne; dans l'un le miroir est disposé comme il a été dit ci-dessus; dans l'autre, pour que le miroir se présente normalement au rayon, il est fixé sur une pièce coudée à angle droit, et c'est sur la partie de cette pièce perpendiculaire au miroir qu'on colle les deux fils. Les rayons lumineux sont reçus à leur retour sur des prismes à réflexion totale qui les renvoient,

par l'intermédiaire d'une fente horizontale réglable, dans l'intérieur de la boîte B où se déroule le papier. Dans l'appareil correspondant à la composante verticale, le miroir étant horizontal, le rayon lumineux passe par un prisme à réflexion totale P porté par une monture réglable (*fig*. 2) et revient directement sur la fente de l'enregistreur. La vitesse du papier enregistreur était de 1^{cm} par seconde; on peut en faire dérouler 10^{m} ou même davantage; la vitesse peut naturellement être variée suivant l'usage que l'on se propose de faire de l'appareil.

L'amplification statique est déterminée ainsi : on met en contact avec la masse de l'élément considéré l'extrémité d'une vis micrométrique qui peut être montée horizontalement ou verticalement; en tournant la vis, on fait avancer la masse d'une longueur connue, et du déplacement de la trace lumineuse sur le papier on déduit l'amplification. Elle était, dans les conditions où nous avons utilisé l'appareil, environ 600 et 1000 pour les composantes horizontales, et 450 pour la composante verticale.

Pour enregistrer le temps sur le même papier que les mouvements, nous avons employé le procédé suivant : devant la fente horizontale est un système optique qui projette sur le papier sensible l'image d'une petite lampe électrique; le circuit qui alimente celle-ci est commandé, par l'intermédiaire d'un relais, par un chronomètre qui donne des contacts réguliers d'une demi-seconde séparés par des intervalles égaux aussi à une demi-seconde; aux minutes franches, le contact est supprimé. On a ainsi sur le papier une suite de traits séparés par des intervalles égaux aux traits, avec une lacune toutes les minutes. La même fine fente horizontale, très près de laquelle passe le papier, commandant les quatre rayons lumineux, les enregistrements des trois composantes sont bien repérés par rapport au temps.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Étude de la propagation de l'ébranlement des explosions de La Courtine*. Note (¹) de MM. **Rothé**, **Lacoste**, **Bois**, M^lle **Dammann** et M^me **Hée**, présentée par M. G. Bigourdan.

Nous indiquons ici les résultats obtenus avec l'un des instruments que le Bureau Central sismologique de Strasbourg avait installés pour collaborer aux expériences de La Courtine, un appareil Mintrop destiné à l'étude de la propagation par le sol des ondes de très courte période. *Agrandissement :* 14100; *période :* $0^{s},52$; *vitesse* de déroulement du cylindre enregistreur : 420^{mm} par minute. L'amortissement étant très faible, les ondes de

(¹) Séance du 28 juillet 1924.

période supérieure ou égale à $0^s,5$ sont accusées par des impulsions brusques à partir desquelles l'instrument vibre avec sa propre période, et qui permettent donc de déceler seulement l'arrivée des différents trains. Cet appareil, installé à Aubusson (coordonnées $50^G,065$ N et $0^G,190$ E de Paris), a fourni des indications pour les quatre expériences; malheureusement celles de la première n'ont pu être utilisées, par suite d'un défaut dans le circuit inscripteur du temps. Nous désignons les phases obtenues par la lettre *e* (émergence) pour la deuxième expérience (23 mai), *a* pour la quatrième (26) et *b* pour la troisième (25), parce qu'il est difficile, à ces courtes distances, et pour des vibrations se propageant seulement dans un milieu aussi hétérogène que la couche supérieure de la lithosphère, de dénommer exactement les phases enregistrées. Nous avons cherché à distinguer sur les graphiques les trains de période déterminée et nous avons calculé les vitesses de propagation correspondantes. C'est surtout l'inscription obtenue le 23 mai qui peut se prêter à une étude détaillée. Seul le début manque de netteté, par suite des mouvements propres de l'appareil provoqués par la mise en marche du mouvement d'horlogerie; nous croyons néanmoins pouvoir l'indiquer avec une précision supérieure à 1^s, les autres émergences étant notées avec une précision de $0^s,1$. Le 25, on n'a enregistré que de longues ondes. Le tableau suivant indique les résultats obtenus pour l'ensemble de ces trois expériences :

	23 mai.			26 mai.			25 mai.		
Coordonnées...	$50^G,849133$ N et $0^G,123751$ E.			Mêmes coordonnées que le 23.			$50^G,831527$ N et $0^G,105975$ E.		
Charge.......	10^t de mélinite.			5^t enterrées.			5^t.		
Heure........	$19^h 59^m 50^s,6$.			$20^h 02^m 12^s,55$.			$9^h 00^m 00^s$.		
Distance......	$22^{km},24$.			22,24.			24,40.		
	Heures.	Périodes.		Heures.	Périodes.		Heures.	Périodes.	Vitesses.
	h m s	sec		h m s	sec		h m s	sec	
e_1...	19.59.54,8	1/2	a_1?..	20.02.17,4	1/25?				5,5
			a_2...	18,3	1/5				3,9
			a_3...	18,6	1/2				3,6
e_2...	59,2	1/5							2,6
e_3...	59,7	1/25							2,5
e_4...	20.00.01,1	1/5							2,1
e_5...	02,2	1/5				b_1....	9.00.13,2	1/2	1,9
e_6...	03,7	1/2							1,7
e_7...	21,5	1/2				b_2....	30,6		0,8-0,7
e_8...	31,5					b_3....	56,3		0,5-0,4
e_9...	44,3		a_4...	20.03.03,9		b_4....	9.01.02,3		0,4
e_{10}..	20.01.07,5								0,3
e_{11}..	14,0								0,3
e_{12}..	49,7		a_5...	56,7		b_5....	46,5		0,2
e_{13}..	55,8					b_6....	9.02.12,4		0,18-0,1
e_{14}..	20.02.05,1					b_7....	38,1		0,16-0,1
			a_6...	20.04.34,4					0,13

Remarque. — Entre e_1 et e_2 apparaissent de faibles ondes de 1^{sec} de période, qui deviennent très nettes à partir de e_5 et se terminent à e_6, auxquelles se superposent les ondes de 1/5 et 1/25 indiquées dans le tableau.

A. On voit que les débuts correspondent à une vitesse de l'ordre de 5,5 km/sec., résultat auquel on pouvait s'attendre d'après les faits connus. Les vitesses des premières ondes des tremblements de terre, observées à des distances rapprochées, ont été trouvées voisines de 5,5 km/sec. Ce sont les ondes appelées par Mohorovičić $\overline{P}$ *soulignées* ou individuelles, et qu'on pourrait appeler *uniformes* ou continues par opposition aux ondes P *normales* qui se briseraient par réfraction sur une surface de discontinuité à la profondeur de 50^{km} environ.

B. Il était intéressant de rechercher par le calcul quelle devrait être la durée de propagation pour les ondes $\overline{P}$ continues, les seules dont il puisse être question ici, l'observation ayant montré que les ondes P normales n'apparaissent qu'à une distance d'environ 300^{km}. Les équations établies par Mohorovičić, admettant pour la loi de variation de la vitesse avec la profondeur la formule polytropique

$$\frac{V}{V_H} = \left(\frac{R_H}{R}\right)^K,$$

où R_H et V_H sont la distance de l'hypocentre au centre de la Terre, et la vitesse à l'hypocentre, V la vitesse à la distance R du centre de la Terre, se simplifient notablement quand on suppose le foyer superficiel et deviennent :

$$\text{Durée du trajet } t = \frac{R_0}{(K+1)V_0}\sqrt{1-\left(\frac{R_m}{R_0}\right)^{2(K+1)}}.$$

Dans cette formule R_0 désigne le rayon de la Terre, V_0 la vitesse à la surface. La plus courte distance R_m du rayon sismique au centre de la Terre est donnée par la formule

$$R_m = R_0 \sqrt[K+1]{\cos e_0},$$

où e_0 est l'angle d'émergence.

L'angle au centre θ_0, qui sous-tend l'arc joignant l'épicentre à la station est relié avec e_0 par la formule

$$\theta_0 = \frac{2e_0}{K+1}.$$

Les valeurs adoptées par Mohorovičić sont K = 3,049 avec une vitesse de

5,6 km/sec à une profondeur de 25^{km}, ce qui correspond à 5,53 km/sec à la surface de la Terre. En appliquant les formules précédentes, on trouve, pour une distance épicentrale de $22^{km},24$ mesurée sur l'arc de grand cercle, une durée $t = 4^s,10$.

C. La flèche de la trajectoire est si faible pour une telle distance qu'on peut, sans erreur appréciable, confondre la trajectoire sismique avec une droite : en adoptant une vitesse de propagation constante de 5,53 km/sec on trouverait alors une durée de $4^s,02$.

Les résultats exprimés ci-dessus indiqueraient donc une concordance presque inespérée entre le calcul et l'observation, et la vitesse trouvée serait précisément celle des premières ondes des tremblements de terre naturels, observés à courte distance.

D. On peut également faire un calcul en supposant le sol divisé en couches concentriques, où les vitesses de propagation sont différentes. Ce calcul, indiqué ailleurs (¹), fait voir que des ondes de différentes natures, ayant suivi des trajets différents, peuvent se superposer à l'arrivée; et peut-être peut-on expliquer par cette superposition, le manque de netteté de l'arrivée des S, fait déjà constaté pour les explosions précédentes, et en particulier pour celle d'Oppau.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le rendement énergétique dans la croissance des végétaux supérieurs aux dépens des hydrates de carbone.* Note de M. **E.-F. Terroine**, M[lle] **S. Trautmann** et M. **R. Bonnet**, transmise par M. Guignard.

La mesure du rendement énergétique des processus de germination a permis à Terroine, Bonnet et Jössel (²) de constater une valeur élevée (74 pour 100) pour les graines dont les réserves sont à peu près uniquement constituées par des hydrates de carbone (riz, sorgho) et sensiblement plus faible (53 pour 100) pour celles à réserves grasses (arachide, lin).

Cette constatation nous a paru poser une série de problèmes et tout particulièrement les suivants :

1° Une plantule ne peut-elle se développer qu'aux dépens de substances identiques

(¹) *Bulletin du Bureau Central sismologique.*

(²) *Bull. Soc. Chim. biol.*, t. 6, 1924, p. 357-393.

ou analogues à celles présentes dans la graine ou, au contraire, peut-elle employer pour son édification une chaîne carbonée différente de celle qui lui est habituellement offerte?

2° Bien que le travail de Terroine, Bonnet et Jöessel ait établi, par des comparaisons d'espèces, que la valeur du rendement était fonction, non de l'espèce considérée, mais de la composition de la graine, il était indiqué de rechercher si — une fois résolu par l'affirmative, le problème précédemment posé — on modifierait le rendement en offrant à la plantule une chaîne ternaire autre que celle habituellement utilisée. En d'autres termes, il convenait de préciser si, pour un même ensemble de substances formées et en même proportion, le rendement est uniquement fonction de l'aliment offert ou s'il est iufluencé par l'espèce.

3° Plusieurs travaux, ceux de Molliard en particulier, ont fait apparaître des différences très nettes quant à la facilité d'absorption et à la valeur nutritive des divers sucres pour les végétaux supérieurs en l'absence d'assimilation chlorophyllienne. Il était donc nécessaire de rechercher si la nature des divers sucres offerts comme unique aliment organique entraînait des variations de rendement énergétique.

Pour répondre à toutes ces questions, nous avons tenté d'obtenir, à l'obscurité, la croissance de plantules d'arachides séparées des cotylédons, sur le milieu chimique ci-dessous, dans lequel varie seule la nature du sucre présent :

Eau	1000g	Chlorure de calcium	0g,12
Nitrate de potasse	5	Sulfate ferreux	traces
Phosphate monopotassique.	0,25	Sucre	20g
Sulfate de magnésie	0,25	Gélose (pour solidifier)	5

Les résultats observés, dont le détail sera donné dans un prochain Mémoire, sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Sucre étudié.	Nombre de déterminations.	Rendement énergétique brut. Valeur moyenne.	Valeurs extrêmes.
Arabinose	»	Aucun développement	»
Xylose	»	id.	»
Glucose	5	0,67	0,65 à 0,70
Lévulose	4	0,75	0,73 à 0,77
Galactose	»	Aucun développement	»
Saccharose	4	0,70	0,70 à 0,72
Maltose	5	0,68	0,67 à 0,70
Lactose	»	Aucun développement	»

L'examen de ces résultats permet une réponse précise à toutes les questions posées :

1° La matière grasse n'est nullement indispensable à l'arachide pour son

développement, lequel peut s'opérer aux dépens d'hydrates de carbone, comme celui du riz ou du sorgho. Il n'y a donc pas une liaison nécessaire entre une plantule et la nature des réserves de la graine.

2° Le rendement énergétique dans la croissance de l'arachide sur hydrate de carbone est beaucoup plus élevé que celui observé dans la germination, aux dépens des matières grasses de la graine. La valeur du rendement, qui varie, si l'on réunit tous les sucres étudiés, de 65 à 77 pour 100, est donc, en moyenne, extrêmement voisine de celle observée lors du développement du riz et du sorgho. C'est donc la démonstration certaine du fait que le rendement, conditionné par la constitution chimique de l'aliment, n'est en rien influencé par l'espèce. C'est en outre la confirmation de la manière de voir exprimée par Terroine, Bonnet et Jöessel; la formation de la cellulose, processus principal de l'édification de la plantule, se fait beaucoup plus économiquement aux dépens des hydrates de carbone que des graisses; la transformation des graisses en hydrates de carbone est donc accompagnée par une perte d'énergie.

3° La comparaison des quatre sucres qui permettent le développement montre la quasi-identité de valeur de glucose, du maltose et du saccharose et une légère supériorité du lévulose, conclusion déjà formulée par Terroine et Wurmser pour le cas de la multiplication du *St. nigra*.

CYTOLOGIE. — *Observations cytologiques sur le bulbe de* Lilium candidum *L.* Note (1) de M. L. **Emberger**, transmise par M. Flahault.

Le bulbe de Lis n'est jamais à l'état de vie ralentie. Pendant la période de vie souterraine, il continue à végéter très activement : il prépare la pousse du printemps suivant, procède à la formation de nouveaux bulbes à l'aisselle des écailles.... Chemin faisant, le bulbe s'exfolie ; les écailles les plus vieilles pourrissent, tombent ; des écailles du centre, plus jeunes, deviennent externes.

Tous ces phénomènes impliquent un métabolisme actif. Nous avons tenté d'en observer les manifestations morphologiques, en particulier en ce qui concerne l'amidon.

Nous avons observé des bulbes de Lis récoltés en mai et juin, après la floraison. Les observations ont été faites sur le vivant.

(1) Séance du 21 juillet 1924.

Le bulbe de Lis est un objet d'études cytologiques vitales des plus remarquables.

Dans les écailles jeunes, l'amidon apparaît très rapidement sur des chondriosomes arrondis ou en courts bâtonnets qui subissent, avant d'élaborer l'hydrate de carbone, une période de gonflement. Ces grains grossissent très rapidement ; la substance fondamentale qui les forme ne disparaît jamais. Elle se voit encore dans les très gros grains sous forme d'une calotte peu réfringente opposée au hile du grain. A côté de ces gros grains d'amidon on remarque la présence de petits plastes ayant à peine commencé l'amylogénèse et des chondriosomes filamenteux très allongés ne participant jamais à la formation d'amidon. La graisse abonde dans les cellules; elle est sous forme de petites gouttelettes très réfringentes et très mobiles. Les vacuoles sont très grandes.

L'écaille adulte présente tous ces éléments cytologiques avec la plus grande netteté. L'amidon y est particulièrement abondant.

Examinons les écailles externes, celles qui sont destinées à tomber à brève échéance. Des coupes transversales faites à travers ces écailles montrent que l'amidon y est peu abondant et qu'il manque à peu près complètement dans celles qui sont sur le point de tomber. Cependant, ces écailles sont encore parfaitement turgescentes et leurs cellules bien vivantes. Il faut croire que l'amidon a émigré.

En observant en détail les cellules de ces écailles on peut voir la disparition progressive de l'amidon. Les grains perdent leur forme ovoïde ; ils deviennent minces, étroits, effilés ; ils « fondent » dans le cytoplasme comme le cristal fond dans son solvant. Les zones concentriques deviennent plus visibles. En même temps que le grain se dissout, le substratum mitochondrial réapparaît ; il se présente après la disparition complète de l'amidon sous forme de masses arrondies, monoliformes, plus ou moins allongées. Lorsque l'écaille est encore assez vivante on peut voir ces masses se contracter et devenir de nouveau des chondriosomes typiques. Le cycle morphologique de l'amylogénèse est ainsi fermé. Mais souvent l'écaille est sur le point de tomber lorsque tout son amidon a disparu, et la vitalité des cellules n'est plus assez grande pour ramener l'ancien amyloplaste à l'état de chondriosome parfait. Le premier phénomène de dégénérescence s'observe chez les globules graisseux. Ceux-ci sont immobilisés et agglomérés en amas avant la cessation des mouvements cytoplasmiques.

Les méthodes cytologiques de fixation montrent les mêmes choses que sur le vivant.

Il est habituel chez les végétaux que les gros grains d'amidon mis en réserve se résorbent par une véritable digestion amenant la disparition complète des plastes (cotylédons). Or, voici chez le Lis un cas de résorption des réserves hydrocarbonées par un procédé plus délicat respectant le substratum mitochondrial qui pourrait entrer de nouveau dans une phase élaboratrice si la vitalité des écailles durait davantage. Ces observations morphologiques cadrent aussi avec les recherches de M. Maige exposées ici-même. La manière dont s'opère la « fonte » du grain d'amidon dans le cytoplasme rappelant vivement la dissolution d'un cristal dans un solvant invite à penser que l'agent de l'hydrolyse de l'amidon, l'amylase, est dans le protoplasme et non dans le plaste, alors que la condensation du sucre aurait son siège dans le substratum mitochondrial.

OPTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Nouvelles observations sur le réflexe photomoteur.* Note (¹) de M. **Couvreux**, transmise par M. Blondel.

Dans une Note précédente (²), nous avons donné les lois de la constriction pupillaire en lumière blanche pour un éclairement bien défini du fond d'adaptation occupant tout le champ visuel. Il était intéressant de rechercher ce que devient cette constriction lorsqu'on voit le fond sous un diamètre apparent limité. La technique est la même que pour l'observation des fonds d'adaptation illimités (³), sauf que l'écran est visé avec une véritable lunette. On le place de façon que son image réelle se fasse dans le plan focal du verre oculaire et l'on diaphragme sur cette image. L'anneau oculaire du système doit, bien entendu, être plus grand que la pupille d'entrée de l'œil. Ce dispositif nous a seul permis d'éviter complètement l'éclairement du diaphragme tout en conservant l'éclat du fond.

Les mesures que nous avons faites sont résumées dans le tableau suivant :

(¹) Séance du 28 juillet 1924.

(²) *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 415.

(³) André Broca, *Comptes rendus*, t. 178, 1924, p. 415.

Diamètres apparents du fond.

Éclairements en lux.	Tout le champ visuel.	$\frac{40}{1000}$.	$\frac{30}{1000}$.	$\frac{20}{1000}$.	$\frac{10}{1000}$.	$\frac{5}{1000}$.	$\frac{2,5}{1000}$.
500..........	2,6	2,75	3,0	3,35	4,1	4,6	5,0
50..........	3,1	3,15	3,5	3,55	4,2	4,65	5,0
20..........	3,5	3,6	3,7	3,9	4,3	4,7	5,0
5..........	4,0	4,05	4,1	4,35	4,55	4,8	5,1
2,5........	4,5	4,55	4,6	4,65	4,8	4,95	5,2
1..........	4,9	4,9	4,9	4,9	4,95	5,0	5,25
0,5........	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,3

Diamètres pupillaires en millimètres.

Tous ces résultats sont relatifs à la réaction pupillaire quand le fond vient centrer son image sur l'axe visuel de l'œil en observation, l'autre œil étant obscuré.

Il est beaucoup plus difficile d'étudier la pupille lorsque le fond vient former son image en dehors de l'axe visuel, parce qu'alors le point de fixation n'étant plus éclairé, il est impossible de s'assurer si l'on est désaccommodé; on peut cependant se rendre compte d'une manière assez exacte de l'allure des phénomènes :

Au voisinage de la macula, la constriction pupillaire à surface égale et égal éclairement du fond, décroît très rapidement, sans qu'il soit d'ailleurs possible de mettre en évidence une discontinuité : c'est là l'expression du réflexe maculaire. Puis cette décroissance se fait de plus en plus lentement à mesure qu'on s'éloigne davantage de la vision centrale.

Au voisinage de la macula, les fonds dont le diamètre apparent sont supérieurs à $\frac{50}{1000}$ environ déterminent sensiblement le même degré de réaction qu'un fond de $\frac{50}{1000}$ également éclairé et la constriction diminue pour des diamètres du fond inférieurs à cette valeur, tout comme pour la macula. Mais à mesure qu'augmente l'angle de l'axe visuel avec celui du fond, le diamètre apparent minimum diminue, qui produit la même constriction que des fonds plus grands, si bien qu'à la limite du champ visuel le diamètre pupillaire semble ne plus dépendre que de l'éclat du fond et non de sa grandeur. C'est à partir de 45° environ que la pupille commence à être insensible à un diamètre apparent du fond, comme l'avait déjà montré M. André Broca qui, étudiant la question au point de vue industriel, opérait avec des sources agissant sous cet angle sur l'œil et, ne pouvant mesurer avec les instruments dont il disposait alors les faibles variations du diamètre pupil-

laire dues à l'action de leur surface avait conclu que « chaque point de la rétine se défend à peu près comme s'il était seul ».

Nos déterminations corroborent ce fait pratiquement important :

Une source indirecte, même éloignée, a un effet très nuisible sur la vision ; il faut tenir un large compte de ce fait dans les installations d'éclairage.

Ce qu'il y a de très remarquable dans les courbes de constriction pupillaire qui traduisent nos mesures, c'est qu'elles présentent deux parties bien caractérisées : l'une de variation rapide pour les basses lumières, l'autre de variation lente pour les hautes lumières. Il y a là deux modes de réaction tout à fait différents et c'est pour des éclats correspondant à des éclairements d'une dizaine de lux que se fait le raccordement entre les deux parties. Or la courbe de l'acuité visuelle présente elle-même une allure tout à fait analogue : croissance rapide de l'acuité pour des éclairements inférieurs à une dizaine de lux, puis variation lente de cette acuité pour des éclairements plus considérables. La concordance est frappante et se comprend très simplement si l'on admet la théorie basée sur les connexions horizontales des cellules visuelles découvertes par Ramon y Cajal que M. André Broca a donnée pour expliquer la variation de l'acuité visuelle avec l'éclairement. Pour les faibles éclats il s'établirait entre des groupes de cellules visuelles des connexions horizontales destinées à les mettre en batterie sur une même cellule centrale afin de permettre à celle-ci d'arriver plus vite au degré d'excitation qui correspond au seuil de la sensation et l'acuité est alors celle qui correspond au groupe de cellules liées entre elles. Lorsque l'éclairement devient supérieur à une dizaine de lux chaque cellule est autonome et la variation de l'acuité ne se fait plus que par la migration du pigment rétinien qui, en étranglant les cônes, diminue leur section droite et, corrélativement le diamètre apparent qu'ils peuvent séparer. Ainsi, pour les faibles éclairements, la défense de la rétine contre la lumière se ferait tout entière par la pupille et la variation d'ouverture de celle-ci serait rapide. Lorsque l'éclat est suffisamment grand, la protection de la rétine se ferait surtout par le pigment rétinien, et la contraction de la pupille, dont le rôle de défense se trouverait ainsi vicarié, ne se ferait plus que lentement.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Mesures potentiométriques sur le* P_H *de la substance des œufs d'Oursin.* Note [1] de MM. **F. Vlès**, **P. Reiss** et **E. Vellinger**, transmise par M. Henneguy.

Dans une série de Notes antérieures [2], on a vu que la méthode des indicateurs donne pour le P_H intérieur apparent de l'œuf d'Oursin des valeurs assez basses, de l'ordre de 5,5 à 6. De telles indications pouvant comporter, dans un milieu aussi particulier qu'un protoplasma cellulaire, des causes d'erreur de nature et de grandeur inconnues, nous avons tenté de contrôler les résultats par la méthode potentiométrique.

La mesure du P_H à l'électrode à hydrogène étant pour le moment pratiquement impossible sur des œufs isolés, on a été dans l'obligation d'opérer sur une grande masse d'œufs mis en purée; mais une opération de cette sorte, faite sans précautions spéciales, n'aurait pas eu de sens : on sait qu'un œuf lésé mécaniquement évolue très vite, et élève son P_H, vraisemblablement par fuite de CO^2. Il fallait donc réaliser la purée d'œufs dans des conditions permettant la mesure avant une perte appréciable de ce constituant. On a tourné la difficulté en broyant les œufs solidifiés par congélation et en effectuant la mesure potentiométrique dans une électrode à H close, au voisinage immédiat du point cryoscopique de la pâte congelée. Une telle technique a soulevé bien entendu toute une série de problèmes accessoires touchant la marche des mesures potentiométriques sur chaînes liquides à basse température, et a nécessité en particulier l'étalonnage au voisinage de 0° de l'électrode à calomel saturée ($E_{0^\circ} = 260$ millivolts).

Les œufs vierges d'un certain nombre de femelles mûres de *Paracentrotus lividus* Lk. (de Monaco) sont lavés plusieurs fois par décantation dans des eaux de mer successives, et concentrés par sédimentation dans le minimum de liquide; puis la masse d'œufs, introduite dans un tube à deux orifices, décrit précédemment, est congelée à $-15°$; la baguette d'œufs obtenue est rapidement concassée et sommairement broyée dans un mortier de verre fortement refroidi. La pâte est immédiatement introduite dans le récipient de l'électrode à H, clos et également refroidi, où on la laisse à basse température en rapport avec une atmosphère d'hydrogène;

---

(1) Séance du 21 juillet 1924.

(2) F. Vlès, G. Achard, D. Prikelmaier, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 1923, n° 437, p. 1-8.

l'électrode à H est placée, à cet effet, avec l'électrode au calomel qui lui est jointe, dans un bain à température inférieure au point de congélation de la masse d'œufs. Puis on laisse réchauffer lentement le système, tout en prenant de temps en temps des mesures potentiométriques, de façon à suivre la décongélation progressive de la pâte. Le réchauffement de la pâte jusqu'à la température ordinaire s'accompagne d'une production intense de mousse, qui est représentative de la fuite du CO^2. Au moment de la décongélation, et avant la formation de mousse, la courbe potentiométrique montre en général un léger plateau ou un maximum relatif, qui représente une force électromotrice de l'ordre de 550 millivolts et qui correspond au P_H de la pâte en décongélation.

Œufs totaux.

Expér.	Millivolts.	Température.	P_H (à 0°).	P_H moyen (à 0°).	P_H probable (à 18°).
1	572	0°	5,7		
5	549	»	5,3	5,3	5,(1)
7	528	»	4,9		

Les mesures de P_H ainsi effectuées correspondent au voisinage de 0°; celles faites antérieurement par les indicateurs, au voisinage de 18°. Le passage de 0° à 18° doit s'accompagner d'une baisse de P_H, qu'il est impossible de calculer dans un système aussi complexe, mais dont on a mesuré l'ordre de grandeur sur des systèmes grossièrement équivalents (gélatine dans de l'eau de mer acidifiée à P_H 4,5) : la baisse de P_H paraît devoir être inférieure à 0,3. On voit donc que la mesure potentiométrique à partir de la purée d'œufs bruts conduit à des données qui ne sont pas extrêmement éloignées de celles des indicateurs (au plus 0,5 de différence).

Une seconde série d'expériences a été tentée sur des œufs dégangués au KCN [1]; les résultats ont été différents, tout au moins lorsque le bain de KCN a été prolongé (plus de 3 minutes). Le réchauffement de la pâte ne correspond plus ici à un maximum potentiométrique au voisinage du point de congélation; il y a croissance continue de la force électromotrice jusqu'à une limite atteinte pour la température ordinaire (environ 620 millivolts, de l'ordre de P_H 6,3); aucune mousse n'est plus émise; on peut donc supposer qu'à la suite des perturbations apportées par le KCN, le CO^2 qui conditionnait le P_H bas de l'œuf normal ou de la purée totale a été éliminé, soit pendant le dégangage, soit dans l'électrode même où il

[1] F. Vlès, *Arch. Phys. Biol.*, t. 3, 1924, p. 54.

n'était plus retenu par la mousse. Effectivement si l'on recueille, au cours des mesures potentiométriques sur purée d'œufs dégangués, le CO^2 par des barboteurs à NaOH, on constate un départ appréciable et progressif de ce gaz. La mesure de P_H finale à la température ordinaire est donc celle des constituants protoplasmiques revenus à l'état d'équilibre de CO^2 avec l'atmosphère ambiante, et n'a plus de signification vis-à-vis de l'état de ce protoplasme dans les conditions biologiques de l'œuf entier. Lorsque le bain de KCN a été trop court (2 minutes), on trouve dans la courbe potentiométrique deux maxima, l'un au voisinage de 530 millivolts (P_H 5 à 0°), l'autre vers P_H 6,2 à 18°; on a donc la somme des deux phénomènes.

Le P_H moyen de la substance de l'œuf brut, tel qu'il résulte des mesures potentiométriques, paraît donc être compris entre 5 et 5,5, avant le départ du CO^2; il s'élève jusque vers 6,2 lorsque ce gaz s'est éliminé. Cette variation correspond sensiblement à celle qu'avaient indiquée les indicateurs pour l'œuf isolé dans lequel, après une lésion mécanique, s'installe la cytolyse.

SPECTROCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Détermination photographique des spectres de fluorescence de l'hématoporphyrine dans divers solvants.* Note [1] de MM. **Ch. Dhéré**, **A. Schneider** et **Th. Van der Bom**, transmise par M. G. Urbain.

La fluorescence de l'hématoporphyrine a déjà été étudiée par l'un de nous à plusieurs points de vue [2]; nous publions aujourd'hui les déterminations spectrales qui manquaient jusqu'à présent.

La fluorescence était excitée par la lumière filtrée ($\lambda < 470^{\mu\mu}$) d'une lampe à arc de 20 ampères. La fente du spectrographe avait toujours la même largeur : $0^{mm},08$. Sur les photographies reproduites, le spectre n° 2 montre la bande d'absorption la plus voisine de la bande de fluorescence [3]. La concentration en pigment fut uniformément de $\frac{1}{000}$.

D'après leur structure, on peut distinguer trois types principaux de spectres de fluorescence :

---

(1) Séance du 28 juillet 1924.

(2) Dhéré et Sobolewski, *Comptes rendus de la Société de Biologie*, 1911 (1), t. 63, p. 511.

(3) Plaques Ilford panchromatiques, de sensibilité moyenne. — Cf. pour les autres conditions : Dhéré, *Détermination photographique des spectres de fluorescence des pigments chlorophylliens* (*Comptes rendus*, t. 158, 1914, p. 64).

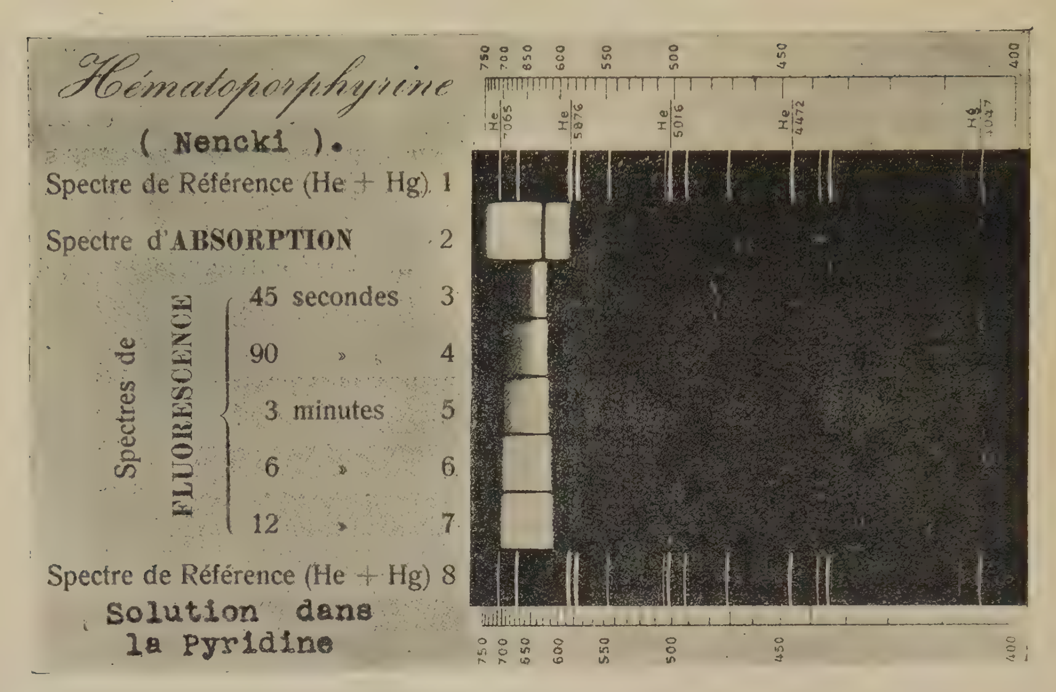

Fig. 1. — Solution dans la pyridine.

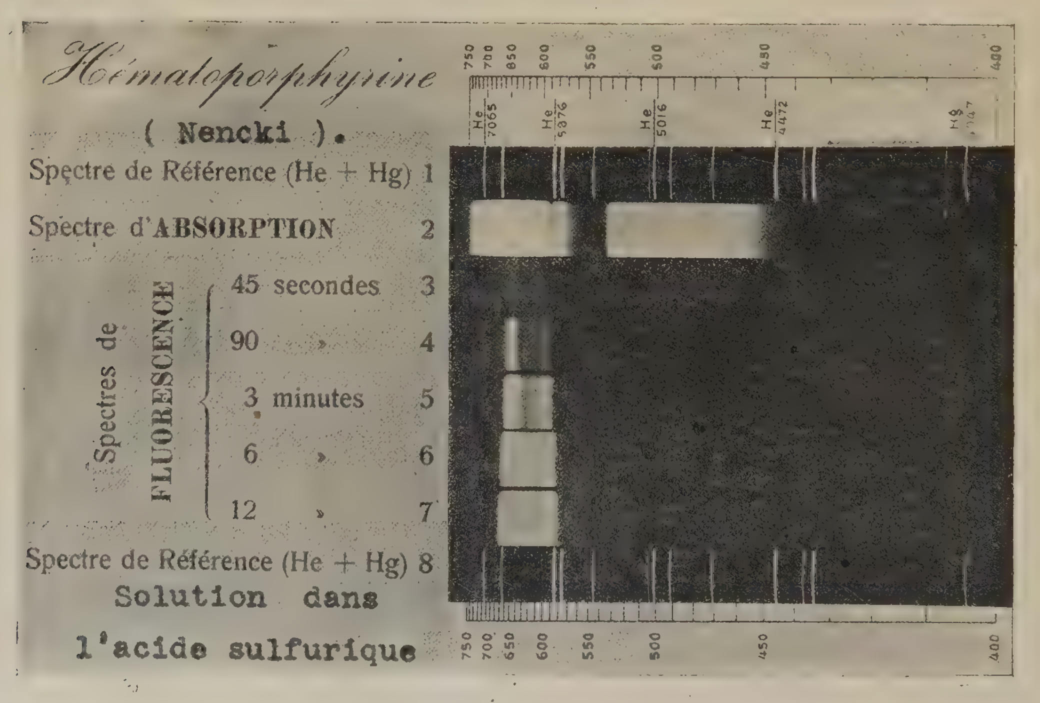

Fig. 2. — Solution dans l'acide sulfurique n.

Premier type (voir *fig.* 1). — Il consiste en une forte bande correspondant à peu près comme position à la bande I d'absorption. En prolongeant l'exposition, on fait apparaître, du côté de l'infrarouge, une série de bandes lumineuses étroites, d'intensité moindre, au nombre de 3 (maxima secondaires), qui donnent à cette plage un aspect cannelé. Après une exposition encore plus prolongée, les cannelures disparaissent, et l'on ne voit alors qu'une seule bande, large et très intense, dont l'axe est fortement décalé vers l'infrarouge par rapport à la bande I d'absorption. Appartiennent à ce type : les fluorescences dans les *alcools méthylique*, *éthylique* et *amylique*, dans les *éthers éthylique* et *acétique*, dans *l'acétone* et dans la *pyridine*. On doit aussi rattacher à ce type les fluorescences dans les solutions normales d'*ammoniaque* et de *potasse*. Avec un temps de pose de trois minutes, les radiations émises qu'on peut relever sont les suivantes (en $\mu\mu$) :

	Limites extrêmes.	Structure. Premier maximum.	Deuxième maximum.	Troisième maximum.	Bande forte.
Pyridine........	697-612	694-683	677-666	655-648	642-618
Ammoniaque....	682-602	681-672	666-656	649-640	617-606

Deuxième type (voir *fig.* 2). — Il est constitué par un spectre présentant d'abord deux bandes (I et III), dont la première est la plus intense. Dans l'espace intermédiaire, on voit bientôt apparaître une bande lumineuse séparée des deux bandes extrêmes par deux minima à peu près également sombres : il y a donc alors trois bandes de fluorescence. Remarquons combien, au début, le maximum de la fluorescence est éloigné (du côté de l'infrarouge) de la bande d'absorption I. Appartiennent à ce type : les fluorescences dans les solutions normales des *acides chlorhydrique*, *sulfurique* et *tartrique*.

	Limites extrêmes.	Structure. Bande I.	Bande II.	Bande III.
Acide sulfurique.....	666-588	659-644	625-615	603-590

Troisième type. — Il diffère surtout du précédent en ce qu'il n'est constitué que par deux bandes de fluorescence (mais avec un minimum dans la bande I). Ce type est celui que présente la fluorescence dans l'*acide acétique glacial*. On peut y rattacher la fluorescence dans le *phénol*.

	Limites extrêmes.	Structure. Bande I.	Minimum dans la bande I.	Bande II.
Acide acétique.......	675-597	669-647	660-656	616-601

Disons, en terminant, que nos déterminations ont porté aussi sur l'*hématoporphyrine cristallisée* (d'après la méthode de Willstätter) : les résultats ont été bien concordants.

PHARMACOLOGIE. — *De la variation du pouvoir anesthésique du chlorhydrate de cocaïne en fonction de la teneur en ions hydrogène.* Note de M. J. **Régnier**, présentée par M. E. Roux.

En étudiant l'effet produit sur la cornée du lapin par l'application de solutions anesthésiques, j'ai constaté que le pouvoir anesthésique augmente avec l'alcalinisation de la solution.

Des phénomènes analogues ont déjà été constatés en 1910, par O. Gros (¹), ainsi que par quelques autres auteurs, notamment par T. Sollmann (²) en 1917, et par G. Protz (³) en 1920. Ces auteurs ont bien mis en évidence le phénomène de l'augmentation du pouvoir anesthésique par l'alcalinisation, mais leur étude de ce phénomène est loin d'être complète. Ils se sont bornés à ajouter dans les solutions des sels anesthésiques un excès de bicarbonate ou de phosphate de soude, c'est-à-dire une quantité plus grande que la quantité théoriquement nécessaire pour saturer l'acidité du sel. Ils n'ont donc pas étudié les variations du pouvoir anesthésique produites par les variations de l'alcalinité ou de l'acidité de la solution.

Il m'a paru nécessaire d'étudier méthodiquement ce phénomène en utilisant la méthode de mesure de l'anesthésie que j'ai décrite en 1923 (⁴), et en utilisant des solutions d'alcalinité variable dont je déterminais la concentration des ions hydrogène à l'aide des indicateurs de Clark et Lubs.

Comme solution d'étude j'ai pris une solution à 1 pour 100 de chlorhydrate de cocaïne retirée d'une série d'ampoules du commerce datant de septembre 1922.

Le P_H de cette solution était nettement acide : $P_H = 3,2$. En ajoutant à

(¹) O. Gros, *Ueber Narkotica und Lokalanästhetika* (*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 62, 1910, p. 380; t. 63, 1910, p. 80; t. 67, 1912, p. 126, 132).

(²) T. Sollmann, *Comparative activity of local anesthetics* (*Journ. of Pharm. a. exp. Therap.*, t. 10, 1917, p. 379; t. 11, 1918, p. 1, 9, 17, 69).

(³) G. Protz, *Ueber die Wirkung einiger Anästhetikachloride und deren Mischungen mit Natriumbikarbonat auf die Froschhaut* (*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.*, t. 86, 1920, p. 238).

(⁴) J. Régnier, *Comptes rendus*, t. 177, 1923, p. 558; *Bull. Sc. pharm.*, t. 30, 1923, p. 580-646.

5^{cm^3} de cette solution de la soude $\frac{n}{5}$ par vingtième de centimètre cube j'ai préparé une série de solutions ayant les P_H suivants : 5,9, 7,7, 8,1, 8,4. A partir de P_H : 8,5 l'addition de soude précipitait la cocaïne base.

J'ai étudié, en outre, une solution ayant le P_H : 6,9-7 voisin de la neutralité, ainsi qu'une solution de chlorhydrate de cocaïne à 1 pour 100, extemporanée, non chauffée faite avec une eau distillée de P_H : 6,6 et qui avait un P_H de 4,8-4,9.

En cherchant quel titre il fallait donner à une solution de chlorhydrate de cocaïne de P_H : 3,2 pour avoir un pouvoir anesthésique égal à celui de la la solution à 1 pour 100 au P_H étudié, j'ai pu évaluer le pouvoir anesthésique en fonction de l'alcalinisation progressive. Je donne dans le tableau suivant l'augmentation du pouvoir anesthésique en fonction des P_H :

P_H de la solution	3,2	4,9	5,9	6,9	7,7	8,1	8,4
Pouvoir anesthésique.	1	1,1	1,3	1,4	3,5	5	7,8

L'examen de ces nombres nous montre que :

1° L'alcalinisation augmente très nettement le pouvoir anesthésique. Une solution de 1 pour 100 ayant un P_H : 8,4 s'est montré 7,8 fois plus active qu'une solution de même concentration, mais ayant un P_H : 3,2. En d'autres termes la solution à 1 pour 100 et au P_H : 8,4 est aussi active qu'une solution à 7,8 pour 100 au P_H : 3,2. La durée de l'anesthésie complète, qui est de 2 à 5 minutes pour la solution au P_H : 3,2, est portée à 25 ou 30 minutes par le fait de l'élévation du P_H à la valeur 8,4.

2° Il n'y a pas simple proportionnalité entre le P_H et le pouvoir anesthésique. L'examen de la courbe représentative du phénomène permet de distinguer nettement deux phases. Pour les solutions acides (P_H au-dessous de 7) l'augmentation du pouvoir anesthésique est très faible, de 1 à 1,4. A partir du point 6,9-7, voisin de la neutralité, la courbe s'infléchit brusquement et le pouvoir anesthésique croît très rapidement pour atteindre la valeur de 7,8.

Au cours de ces essais j'ai pu faire quelques autres constatations.

a. L'absorption par la cornée de la solution anesthésique est beaucoup plus rapide et plus complète pour les solutions à P_H élevés que pour les solutions à P_H faibles.

b. La rapidité de l'anesthésie est plus grande pour les P_H alcalins que pour les P_H acides. Avec les P_H élevés l'anesthésie est complète en deux minutes. Par contre il faut quatre ou cinq minutes pour atteindre le maximum d'anesthésie avec les solutions de P_H faibles.

c. Les expériences « ratées », c'est-à-dire les expériences faites dans des conditions normales et qui pourtant ne produisent pas d'anesthésie, se trouvent uniquement dans les P_H les plus acides : 15 expériences « ratées » sur 96 pour les solutions de P_H : 3,2 et cela même avec des solutions à concentration élevée (5 pour 100).

J'ai constaté d'autre part que les solutions anesthésiques, dans les limites de l'expérience, ne se sont pas montrées irritantes pour les yeux des lapins. A peine les solutions de P_H : 8,4 ont-elles provoqué une très légère rougeur fugace de la conjonctive, sans que d'ailleurs les lapins aient paru souffrir.

Remarquons pour terminer que la réaction de solutions de chlorhydrate de cocaïne employées de façon fort courante peut être nettement acide, P_H : 3,2. Cette réaction acide, qui peut tenir au vieillissement, si elle ne semble pas très nuisible, est cependant loin d'être favorable, notamment à la rapidité et la sécurité de l'anesthésie.

La séance est levée à 15^h15^m.

A. Lx.

ERRATA.

(Séance du 30 juin 1924.)

Note de M. *Georges Giraud*, Sur deux formules applicables au calcul numérique des intégrales :

Page 2227, ligne 5 en remontant, *au lieu de* $F\left(\alpha+\frac{1+x_k}{2}\right)$, *lire* $F\left(a+\frac{1+x_k}{2}\right)$.

Page 2228, ligne 5, supprimer le signe + devant $F^{(2p+2)}(a+\theta h)$.